N.L. GLINKA

# CHIMIE GÉNÉRALE

## 2

N.L. GLINKA

# CHIMIE GÉNÉRALE

# 2

## CHAPITRE XII

# LES HALOGÈNES

On appelle *halogènes* les éléments chimiques du sous-groupe principal du groupe VII de la classification périodique de Mendéléev: *fluor* (F), *chlore* (Cl), *brome* (Br), *iode* (I) et *astate* (At).

Le nom de cette famille, tiré du grec, signifie générateurs de sels; un exemple typique en est le chlorure de sodium.

Les atomes des halogènes comportent dans leurs couches périphériques sept électrons dont deux sur l'orbitale *s* et cinq sur l'orbitale *p* ($ns^2np^5$). Tous les halogènes présentent une grande affinité pour les électrons (tableau 26) et leurs atomes s'associent aisément un électron pour former des ions négatifs portant une seule charge et ayant la configuration électronique des atomes du gaz inerte voisin ($ns^2np^6$). Cette aptitude à s'associer des électrons caractérise les halogènes comme des éléments typiquement non métalliques. Leurs couches électroniques externes ayant des structures analogues, les différents halogènes se ressemblent beaucoup tant par leurs propriétés chimiques que par les types et les propriétés des composés qu'ils forment. Cependant, on décèle aussi entre les propriétés des halogènes des différences notables.

On a consigné dans le tableau 26 plusieurs propriétés des atomes d'halogènes et des corps simples correspondants.

A mesure qu'augmente dans la série F — At le numéro atomique des éléments, les rayons de leurs atomes augmentent, l'électronégativité des éléments diminue, leurs propriétés non métalliques s'estompent de même que leur pouvoir oxydant.

A la différence des autres halogènes, le fluor présente toujours dans ses composés un degré d'oxydation égal à —1, ce qui n'est pas étonnant puisqu'il est l'élément le plus électronégatif de tous. Les autres halogènes peuvent avoir des degrés d'oxydation compris entre —1 et +7.

A l'exception de quelques oxydes qui seront décrits plus loin, tous les composés formés par les halogènes correspondent à des valeurs impaires du degré d'oxydation. Ce résultat est déterminé par la possibilité d'exciter successivement les électrons des paires électroni-

*Tableau 26*

**Propriétés des halogènes ***

| | Fluor | Chlore | Brome | Iode | Astate |
|---|---|---|---|---|---|
| Configuration de la couche électronique externe de l'atome | $2s^22p^5$ | $3s^23p^5$ | $4s^24p^5$ | $5s^25p^5$ | $6s^26p^5$ |
| Energie d'ionisation de l'atome, eV | 17,42 | 12,97 | 11,84 | 10,45 | ~ 9,2 |
| Affinité électronique de l'atome, eV | 3,45 | 3,61 | 3,37 | 3,08 | ~ 2,8 |
| Electronégativité relative | 4,0 | 3,0 | 2,8 | 2,6 | ~ 2,2 |
| Rayon atomique, nm | 0,064 | 0,099 | 0,114 | 0,133 | ... |
| Rayon de l'ion $E^-$, nm | 0,133 | 0,181 | 0,196 | 0,220 | 0,23 |
| Distance entre les noyaux de la molécule $E_2$, nm | 0,142 | 0,199 | 0,228 | 0,267 | ... |
| Enthalpie standard de dissociation des molécules $E_2$ à 25 °C, kJ/mole | 159 | 243 | 192 | 151 | 109 |
| Etat physique dans les conditions normales | Gaz jaune clair | Gaz jaune-vert | Liquide rouge foncé | Cristaux noirs violacés | Cristaux bleu-noir |
| Température de fusion, °C | —219,6 | —101,0 | —7,3 | 113,6 | 227 |
| Température d'ébullition, °C | —188,1 | —34,1 | 59,2 | 185,5 | 317 |
| Degré de dissociation thermique des molécules $E_2$ | | | | | |
| à 1000 K | 0,043 | 0,00035 | 0,0023 | 0,28 | ... |
| à 2000 K | 0,99 | 0,37 | 0,72 | 0,89 | ... |

* Le symbole E est utilisé ici et dans ce qui suit pour désigner un atome de l'élément considéré.

ques sur le sous-niveau *d* dans les atomes Cl, Br, I et At; le nombre d'électrons participant à l'établissement de liaisons covalentes peut donc être porté à 3, 5 ou 7 (voir le schéma représenté p. 124, t.I).

**118. Etat naturel des halogènes. Propriétés physiques des halogènes.** Du fait de leur grande activité chimique, à l'état naturel on ne trouve les halogènes que sous forme de combinaisons chimiques, surtout sous forme de sels d'acides halogénohydriques.

Le fluor à l'état naturel se trouve le plus souvent sous forme de *fluorine* $CaF_2$ appelée encore *spath fusible* dans la production de la fonte parce que son addition aux minerais de fer conduit à la formation de laitiers à bas points de fusion. Le fluor est également contenu dans les minéraux tels que la *cryolithe* $Na_3AlF_6$ et la *fluorapatite* $Ca_5F(PO_4)_3$.

Le composé naturel du chlore le plus important est le chlorure de sodium (sel de cuisine) NaCl qui est la principale matière première utilisée pour la production d'autres composés chlorés. La majeure partie du chlorure de sodium se trouve à l'état dissous dans les mers et les océans. L'eau de nombreux lacs renferme également des quantités importantes de NaCl; en U.R.S.S. se sont les lacs Elton et Baskountchak. On trouve également le chlorure de sodium à l'état cristallisé sous forme de sel gemme. On trouve à l'état naturel d'autres composés du chlore, par exemple le chlorure de potassium sous forme des minéraux: *carnallite* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et *sylvine* KCl.

Soumis à une pression de 0,6 MPa le chlore se liquéfie dès la température ordinaire. Le chlore liquéfié est transporté et conservé dans des ballons ou des citernes en acier.

Tout comme le chlore, le brome existe à l'état naturel sous forme de sels de potassium, de sodium et de magnésium. On trouve les bromures métalliques dans l'eau de mer, dans l'eau de certains lacs et dans les saumures du sous-sol. En U.R.S.S. la teneur en brome des eaux de forage exploitables est comprise entre 170 et 700 mg/l.

L'eau de mer contient aussi des composés de l'iode mais en teneurs tellement faibles que leur extraction directe est fort ardue. Il existe cependant des varechs qui accumulent l'iode. On extrait l'iode des cendres de ces varechs. Les eaux de forage renferment parfois des quantités notables d'iode (de 10 à 50 mg/l). On trouve également l'iode sous forme de sels de potassium: l'iodate $KIO_3$ et le periodate $KIO_4$ qui se trouvent dans les gisements de nitrate de sodium au Chili et en Bolivie.

A la température ordinaire l'iode se présente sous forme de cristaux violet foncé doués d'un faible éclat. Lorsqu'on le chauffe sous pression atmosphérique, il se sublime en formant des vapeurs de couleur violette. Par refroidissement des vapeurs on obtient directement des cristaux sans qu'apparaisse la phase liquide. On met cette propriété à profit pour débarrasser l'iode des impuretés non volatiles.

L'halogène le plus lourd, l'astate, n'existe pratiquement pas à l'état naturel. On l'obtient dans des réactions de transmutation artificielle. L'isotope le plus stable de l'astate est $^{210}At$, sa période de désintégration est de 8,3 heures. On a trouvé des traces infimes d'astate dans les produits de la désintégration radioactive de l'uranium et du thorium.

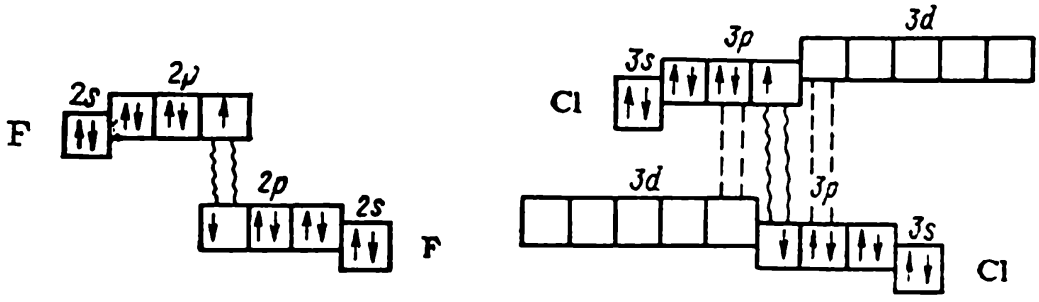
Tous les halogènes ont une odeur âcre. Même à petite dose ils provoquent l'irritation des voies respiratoires et une inflammation des muqueuses. *En doses plus fortes les halogènes peuvent conduire à des états d'intoxication graves.*

Les molécules des corps simples formés par les éléments halogènes sont biatomiques. La polarisabilité des molécules augmente avec le rayon atomique dans l'ordre F, Cl, Br, I, At; aussi les interactions intermoléculaires dues aux forces de dispersion augmentent

dans le même ordre, ce qui entraîne une croissance des températures de fusion et d'ébullition des halogènes.

Les forces de liaison entre les atomes dans les molécules diminuent dans l'ordre $Cl_2$ — $Br_2$ — $I_2$ et par suite l'enthalpie de dissociation des molécules $E_2$ en atomes diminue dans le même ordre (tableau 26). Ce résultat se laisse interpréter par les considérations suivantes. A mesure qu'augmentent les rayons des nuages électroniques externes des atomes interagissants, le degré de leur recouvrement mutuel diminue et la zone de recouvrement se trouve de plus en plus éloignée des noyaux atomiques. Aussi lorsqu'on passe successivement du chlore au brome puis à l'iode, l'interaction des noyaux des atomes avec la zone de recouvrement de leurs nuages électroniques diminue. D'autre part, le nombre de couches électroniques intermédiaires exerçant un effet d'écran vis-à-vis des noyaux augmente dans l'ordre Cl — Br — I, ce qui est une autre cause d'affaiblissement des interactions des noyaux atomiques avec les zones d'interpénétration des nuages électroniques.

L'affaiblissement des liaisons entre les atomes dans les molécules des halogènes se répercute sur leur résistance à l'échauffement. Les données présentées dans le tableau 26 montrent qu'à une température donnée le degré de dissociation thermique des molécules augmente dans l'ordre $Cl_2$ — $Br_2$ — $I_2$. Ces mêmes données indiquent cependant que le fluor ne se conforme pas à cette loi de variation, puisque la liaison des atomes dans la molécule de fluor est plus faible que dans le cas du chlore et le degré de dissociation thermique de la molécule $F_2$ plus grand que celui de la molécule $Cl_2$. Cette anomalie est attribuée à ce que la couche électronique externe de son atome ne comporte pas de sous-niveaux *d*; dans la molécule $Cl_2$ et les molécules des autres halogènes, où existent des orbitales *d* libres, les interactions de type donneur-accepteur renforcent les liaisons chimiques. C'est ce qu'illustre le schéma suivant:




Les halogènes sont peu solubles dans l'eau. Un volume d'eau ne dissout à la température ambiante que 2,5 volumes de chlore. La solution obtenue est appelée eau de chlore. Lorsqu'on fait barboter dans de l'eau à 0 °C un courant de chlore, on voit apparaître dans

la solution un dépôt de cristaux jaune verdâtre du clathrate $Cl_2 \cdot 8H_2O$. A 20 °C, 100 g d'eau peuvent dissoudre 3,5 g de brome ou 0,02 g d'iode.

Le fluor décompose énergiquement l'eau

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2 \uparrow$$

La solubilité du brome et de l'iode dans les solvants organiques (sulfure de carbone, alcool éthylique, éther sulfurique, chloroforme, benzène) est plus grande que dans l'eau *: cette propriété est mise à profit pour extraire le brome et l'iode de leurs solutions aqueuses. Si, par exemple, on mélange par agitation une solution aqueuse d'iode avec du sulfure de carbone (qui est immiscible à l'eau), celui-ci capte la presque totalité de l'iode et acquiert une coloration violette.

**119. Propriétés chimiques des halogènes.** A l'état libre les halogènes présentent une grande activité chimique. Ils entrent en réaction avec presque tous les corps simples. Ils se combinent rapidement avec les métaux en dégageant une grande quantité de chaleur. Ainsi le sodium métallique à l'état fondu réagit avec une intense émission de lumière lorsqu'il est placé dans une atmosphère de chlore; les parois du récipient où se produit la réaction se recouvrent d'une pellicule blanche de chlorure de sodium:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Le cuivre, le fer, l'étain et nombre d'autres métaux se consument dans une atmosphère de chlore en donnant les sels correspondants. Le brome et l'iode réagissent avec les métaux de la même façon. Dans tous les cas les atomes du métal perdent des électrons, s'oxydent donc, tandis que les atomes d'halogènes captent des électrons et sont donc réduits. L'aptitude à capter des électrons est particulièrement marquée chez les halogènes et constitue leur propriété chimique la plus caractéristique. On peut donc dire que les halogènes sont des oxydants énergiques.

Les propriétés oxydantes des halogènes se manifestent aussi dans leurs réactions avec les corps composés; nous en donnons ci-après quelques exemples.

1. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore à travers une solution de chlorure de fer (II), celui-ci s'oxyde et se transforme en chlorure de fer (III) et la solution initialement verdâtre se colore en jaune

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

---

* Le fluor et le chlore réagissent énergiquement avec un grand nombre de solvants organiques.

2. Si on verse dans une solution aqueuse d'iode qui est d'une couleur jaunâtre de l'eau sulfhydrique (solution aqueuse de $H_2S$), le liquide devient incolore mais trouble par suite d'une libération de soufre:

$$H_2S + I_2 = S\downarrow + 2HI$$

3. Lorsqu'on fait réagir une solution aqueuse de brome avec une solution de sulfite de sodium $Na_2SO_3$, elle devient incolore parce que le brome oxydant le sulfite jusqu'au sulfate de sodium se réduit à l'état d'acide bromhydrique. A cette réaction participent des molécules d'eau et elle est décrite par l'équation

$$Na_2SO_3 + Br_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HBr$$

ou sous forme iono-moléculaire

$$SO_3^{2-} + Br_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2Br^-$$

L'activité chimique du fluor est extrêmement grande. Les métaux alcalins, le plomb, le fer se consument dans une atmosphère du fluor à la température ambiante. Certains métaux, tels le cuivre et le nickel, ne réagissent pas avec le fluor à la température normale parce qu'ils se recouvrent d'une couche protectrice de fluorures. Mais à chaud le fluor réagit avec tous les métaux, l'or et le platine y compris.

Le fluor réagit à froid avec nombre d'éléments non métalliques (hydrogène, iode, brome, soufre, phosphore, arsenic, antimoine, carbone, silicium, bore); ces réactions sont de nature explosive ou tout au moins s'accompagnent de flammes:

$$H_2 + F_2 = 2HF \qquad +541{,}4\ kJ$$
$$Si + 2F_2 = SiF_4 \qquad +1615\ kJ$$
$$S + 3F_2 = SF_6 \qquad +1207\ kJ$$

A chaud, le fluor se combine au chlore, au krypton et au xénon, par exemple:

$$Xe + F_2 = XeF_2 \qquad +176\ kJ$$

Le fluor ne réagit pas directement avec l'oxygène, l'azote et le carbone (sous forme de diamant).

Les réactions du fluor avec les corps composés sont très énergiques; dans une atmosphère de fluor des substances aussi stables que le verre (sous forme de laine de verre) et la vapeur d'eau sont décomposées:

$$SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2 \qquad +657\ kJ$$
$$2H_2O + 2F_2 = 4HF + O_2 \qquad +598\ kJ$$

A noter que dans ces réactions de l'oxygène est libéré.

Le chlore libre est également très actif, mais pas autant que le fluor. Il réagit directement avec tous les corps simples, à l'exception de l'oxygène, de l'azote et des gaz rares. Les éléments non métalliques, tels le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le silicium, réagissent avec le chlore même à basse température, en dégageant une grande quantité de chaleur. Le chlore réagit énergiquement avec des métaux aussi actifs que le sodium, le potassium, le magnésium, etc.

A la température ambiante et à l'obscurité le chlore ne réagit pratiquement pas avec l'hydrogène, mais à chaud ou à la lumière solaire s'amorce une réaction en chaîne de caractère explosif (cf. § 62).

L'activité chimique du brome et de l'iode est grande, bien que moindre que celle du chlore. Ils réagissent dans les conditions ordinaires avec un grand nombre de métaux et de non-métaux (le phosphore, par exemple). Le brome est presque aussi actif que le chlore, tandis que l'iode est beaucoup moins actif que le chlore.

Le brome ne se combine à l'hydrogène que lors du chauffage; la réaction de l'iode avec l'hydrogène ne s'effectue qu'en chauffant assez fort et elle est incomplète du fait de la réaction inverse de décomposition du gaz iodhydrique:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI \qquad -53{,}1 \text{ kJ}$$

La comparaison des propriétés chimiques des halogènes montre que leur pouvoir oxydant diminue progressivement du fluor à l'astate. Cet effet se manifeste dans l'aptitude des halogènes plus légers se trouvant à l'état de corps simples à oxyder les ions halogénures des halogènes plus lourds, ainsi que dans l'aptitude des halogènes lourds à réduire les composés oxygénés des halogènes plus légers:

$$F_2 + 2Cl^- \rightarrow 2F^- + Cl_2$$

$$Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$$

$$Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$$

$$I_2 + 2ClO_3^- \rightarrow 2IO_3^- + Cl_2$$

Bien que l'affinité électronique du fluor soit plus faible que celle du chlore (cf. tableau 26), le fluor est l'oxydant le plus puissant de tous les halogènes. L'interprétation en est la suivante. On peut considérer que la transformation du chlore ou du fluor gazeux en ions négatifs s'effectue en deux étapes; la première est la dissociation des molécules en atomes

$$\frac{1}{2}E_2 \rightarrow E$$

la seconde est la capture d'un électron par un atome libre

$$E + e^- \rightarrow E^-$$

La première étape nécessite une dépense d'énergie pour rompre les liaisons entre les atomes dans la molécule; cette énergie est de l'ordre de l'enthalpie de dissociation des molécules de l'halogène considéré. Comme les molécules de chlore sont plus stables que les molécules de fluor, l'enthalpie de dissociation des molécules rapportée à 1 mole d'atomes de l'halogène est plus grande pour le chlore (121,5 kJ/mole) que pour le fluor (79,5 kJ/mole).

La deuxième étape s'accompagne d'une libération d'énergie (affinité électronique) ; pour le chlore le gain d'énergie est un peu plus grand que pour le fluor (348,7 kJ/mole contre 332,7 kJ/mole).

On voit aisément que le gain d'énergie total est plus grand pour le fluor (253,7 kJ/mole) que pour le chlore (227,2 kJ/mole), ce qui démontre que le fluor est un oxydant plus puissant que le chlore.

Si la réaction s'effectue en milieu aqueux, on doit tenir compte de l'énergie d'hydratation des ions halogénures ; à charge égale de l'ion cette énergie est d'autant plus grande que le rayon de l'ion est petit. Il s'ensuit que l'hydratation de l'ion $F^-$ libère plus d'énergie que l'hydratation de l'ion $Cl^-$ et par conséquent en solution aqueuse le fluor est un oxydant plus puissant que le chlore.

Des estimations analogues montrent que lorsqu'on passe du chlore au brome puis à l'iode, les gains d'énergie accompagnant les processus d'oxydation par les halogènes dans les solutions aqueuses diminuent également. C'est ce qui explique l'aptitude d'un halogène donné à se substituer aux halogènes plus lourds des solutions de leurs composés où leur degré d'oxydation est égal à —1.

**120. Préparation et utilisation des halogènes.** Dans les composés naturels les halogènes se trouvent (à de rares exceptions près) à l'état d'ions négatifs ; de ce fait la plupart des procédés de préparation des halogènes à l'état libre se ramènent à l'oxydation de leurs ions. On réalise cette oxydation à l'aide d'oxydants ou par passage d'un courant électrique.

Etant donné la grande électronégativité du *fluor*, il ne peut être extrait de ses composés que par électrolyse. On a réussi à l'obtenir pour la première fois en 1886 en décomposant un mélange d'hydrogène fluoré anhydre liquide et de KF par un courant électrique. Ce procédé est actuellement utilisé pour la production industrielle du fluor. Un bain fondu de composition KF + 2HF (température de fusion 70 °C) est soumis à l'électrolyse dans une cuve en nickel qui sert de cathode ; l'anode est en charbon. Les espaces anodique et cathodique sont séparés l'un de l'autre par un diaphragme afin d'éviter toute explosion pouvant résulter de la formation d'un mélange des produits de l'électrolyse — hydrogène et fluor.

On produit actuellement de grandes quantités de *chlore* par électrolyse des solutions aqueuses des chlorures de sodium ou de potassium. Le chlore se dégage à l'anode, tandis qu'auprès de la cathode il se forme l'hydroxyde de sodium ou de potassium (cf. § 197).

Au laboratoire on peut obtenir du chlore en faisant agir différents oxydants sur de l'acide chlorhydrique. Un procédé bien connu d'obtention de petites quantités de chlore consiste à faire réagir du bioxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique :

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

L'équation iono-moléculaire correspondante s'écrit

$$MnO_2 + 2Cl^- + 4H^+ = Mn^{2+} + Cl_2 + 2H_2O$$

ce qui montre que les ions $Cl^-$ sont oxydés à l'état d'atomes de chlore (qui se combinent pour donner des molécules $Cl_2$), tandis que le manganèse du bioxyde est réduit jusqu'au degré d'oxydation +2

(ions $Mn^{2+}$). C'est à l'aide de cette réaction que C. W. Scheele (Suède) a obtenu, en 1774, du chlore libre.

On peut tout aussi bien obtenir du chlore par oxydation de l'acide chlorhydrique avec d'autres oxydants: $PbO_2$, $KClO_3$, $KMnO_4$.

Dans les conditions ordinaires l'oxygène ne réagit pas de façon notable avec HCl. Mais si on fait passer un mélange de HCl et de $O_2$ à travers un tube porté à 400 °C et contenant de la pierre ponce recouverte de chlorure de cuivre (II) $CuCl_2$ jouant le rôle de catalyseur, la réaction a lieu conformément à l'équation

$$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$$

le rendement en chlore atteignant 80 %. Cette réaction fut utilisée pour la production industrielle du chlore.

Le *brome* et l'*iode* peuvent être également obtenus par oxydation de HBr et HI avec des oxydants variés. Pour la production industrielle on les obtient par action du chlore sur les solutions de bromures et d'iodures. Autrement dit on obtient le brome et l'iode également par oxydation de leurs ions, l'oxydant étant le chlore.

En U.R.S.S. on extrait le brome principalement des eaux de forage ainsi que des solutions saturées de certains lacs salés; l'iode est obtenu à partir des eaux de forage.

Les halogènes, le chlore surtout, sont largement utilisés dans l'industrie chimique.

Le *fluor* est utilisé pour la production de certains dérivés fluorés d'hydrocarbures présentant des propriétés exceptionnelles, comme par exemple des lubrifiants résistant aux hautes températures, le teflon — matière plastique résistant aux réactifs chimiques, des liquides utilisés dans les réfrigérateurs (les fréons).

Le *chlore* est largement utilisé dans la fabrication d'un grand nombre de composés minéraux et organiques. On l'utilise pour la production de l'acide chlorhydrique, du chlorure de chaux, des hypochlorites et des chlorates, etc. De grandes quantités de chlore sont consommées pour le blanchiment des tissus et de la cellulose utilisée dans la fabrication du papier. On utilise également le chlore pour stériliser l'eau potable et les eaux usées. Dans la métallurgie des métaux non ferreux, le chlore sert à la chloruration des minerais, qui est une des étapes de la production de certains métaux.

Depuis quelque temps les composés organiques chlorés ont acquis une grande importance; certains composés organiques chlorés, tels le dichloréthane et le tétrachlorure de carbone, sont largement utilisés en qualité de solvants pour l'extraction des corps gras et le dégraissage des métaux. D'autres se sont révélés comme des pesticides efficaces. Les composés organiques chlorés servent à la fabrication de matières plastiques, de fibres synthétiques, des succédanés du caoutchouc et du cuir. Le nombre d'applications des composés organiques chlorés ne cessant de croître, la production du chlore augmente constamment.

Du fait de ses multiples applications et du volume de sa production et de sa consommation, le chlore est, avec l'acide sulfurique, l'ammoniac et la soude, l'un des principaux produits de l'industrie chimique.

Le *brome* est utilisé pour la fabrication de substances pharmaceutiques, de certains colorants et du bromure d'argent utilisé en photographie.

L'*iode* est utilisé en médecine sous forme de la teinture d'iode (solution éthylique à 10 %) qui est un excellent désinfectant et coagulant. Il est inclu dans divers produits pharmaceutiques.

**121. Combinaison des halogènes avec l'hydrogène.** Parmi les composés des halogènes, leurs combinaisons avec l'hydrogène ou avec les métaux, appelées halogénures, sont des plus importantes.

Dans les molécules des halogénures la liaison chimique est du type covalent polaire: la paire électronique partagée est déplacée vers l'atome d'halogène, comme étant l'atome le plus électronégatif. Certaines propriétés des halogénures d'hydrogène sont consignées dans le tableau 27.

*Tableau 27*

**Propriétés des halogénures d'hydrogène**

| | HF | HCl | HBr | HI |
|---|---|---|---|---|
| Valeur standard de l'énergie de formation de Gibbs à 25 °C, kJ/mole | —272,8 | —95,2 | —53,3 | +1,8 |
| Enthalpie standard de formation à 25 °C, kJ/mole | —270,7 | —92,3 | —36,3 | +26,6 |
| Enthalpie standard de dissociation atomique à 25 °C, kJ/mole | 565,7 | 431,6 | 364,0 | 298,3 |
| Distance internucléaire dans la molécule, nm | 0,092 | 0,127 | 0,141 | 0,161 |
| Moment dipolaire de la molécule, D | 1,91 | 1,03 | 0,79 | 0,42 |
| Température de fusion, °C | —83,4 | —114,2 | —86,9 | —50,8 |
| Température d'ébullition, °C | 19,5 | —85,1 | —66,8 | —35,4 |
| Solubilité dans l'eau à 10 °C, mole/l * | Soluble en toutes proportions | 14 | 15 | 12 |
| Degré de dissociation thermique à 300 °C | — | $3 \cdot 10^{-9}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ | 0,19 |
| à 1000 °C | — | $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ | 0,005 | 0,33 |

* Les solubilités concernent HF liquide, HCl, HBr et HI gazeux sous une pression partielle égale à 1 atmosphère.

La solidité de la liaison chimique dans les molécules des halogénures d'hydrogène décroît régulièrement dans la série HF — HCl — — HBr — HI ; cela se répercute sur la valeur de l'enthalpie de dissociation (tableau 27). L'affaiblissement des liaisons est déterminé par les mêmes causes que nous avons invoquées pour expliquer la stabilité des molécules d'halogènes libres (§ 118). Le schéma de la figure 108 montre que lorsqu'on passe de HF à HI, par exemple, le degré de recouvrement des nuages électroniques des atomes d'hydrogène et d'halogène diminue et la zone de ce recouvrement mutuel

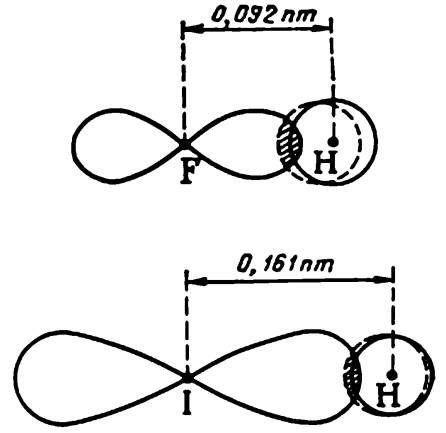



Fig. 108. Représentation schématique du recouvrement des nuages électroniques lors de la formation des molécules de HF et HI. Les traits en pointillé illustrent le déplacement que subit le nuage électronique de l'atome d'hydrogène dans la direction de l'atome d'halogène.

se situe à plus grande distance du noyau de l'atome d'halogène, et les couches intermédiaires d'électrons, étant plus nombreuses dans l'atome d'iode, exercent un effet d'écran plus marqué. D'autre part, l'électronégativité des atomes décroît dans la série F — Cl — —Br—I. De ce fait dans la molécule HF le déplacement du nuage électronique de l'atome d'hydrogène vers l'atome d'halogène est le plus grand et décroît dans les molécules HCl, HBr et HI. Ce déplacement décroissant du nuage électronique de l'atome d'hydrogène tend aussi à réduire l'interpénétration des nuages électroniques dans les molécules et à affaiblir la liaison chimique.

A mesure que diminue la solidité des liaisons chimiques dans les molécules des halogénures d'hydrogène, leur résistance thermique décroît. La dissociation thermique du gaz fluorhydrique ne se manifeste qu'à très hautes températures (au-dessus de 3500 °C), tandis que l'acide iodhydrique se dissocie notablement en ses constituants dès 300 °C

$$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2 \qquad +53{,}1 \text{ kJ}$$

Tous les halogénures d'hydrogène sont des gaz incolores, d'odeur âcre.

Ils sont très solubles dans l'eau ; à 0 °C, 1 volume d'eau parvient à dissoudre près de 500 volumes de HCl, 600 volumes de HBr et 425 volumes environ de HI (à 10 °C). Quant à l'acide fluorhydrique, il est miscible à l'eau en toutes proportions.

Cette dissolution dans l'eau s'accompagne d'une dissociation de type acide et seul l'acide fluorhydrique est relativement peu dissocié, les trois autres acides se trouvant au nombre des acides les plus forts.

Les solutions concentrées des halogénures d'hydrogène fument; c'est qu'elles dégagent les halogénures qui forment avec la vapeur d'eau de l'air un brouillard constitué par des gouttelettes de l'un de ces acides.

Les températures d'ébullition et de fusion varient régulièrement dans la série HI — HBr — HCl (tableau 27), celles de HF étant notablement plus élevées. Nous avons déjà signalé au § 47 que cela tient à une association des molécules HF, qui est rendue possible par l'établissement entre ces molécules de liaisons hydrogène. La mesure de la densité des vapeurs à proximité du point d'ébullition témoigne de ce que l'hydrogène fluoré gazeux est formé d'agrégats dont la composition moyenne correspond à $(HF)_4$. Lorsque la température s'élève, ces agrégats se décomposent peu à peu et à 90 °C le gaz fluorhydrique HF est composé de molécules simples.

Lors de leur dissolution dans l'eau, les molécules d'hydrogène fluoré se dissocient en donnant les ions $H^+$ et $F^-$. Puisque la dissociation exige que soient partiellement rompues des liaisons hydrogène, elle entraîne une dépense d'énergie importante. C'est la raison pour laquelle le degré de dissociation de l'hydrogène fluoré dans les solutions aqueuses est plus faible que celui des autres halogénures d'hydrogène; la constante de dissociation de l'acide fluorhydrique est égale à $7 \cdot 10^{-4}$, et par suite il est d'une force comparable à celle de l'acide acétique.

La plupart des ions $F^-$ qui apparaissent par dissociation de HF s'associent aux molécules HF non dissociées pour former des ions $HF_2^-$; dans $HF_2^-$ les atomes de fluor sont liés entre eux par des liaisons hydrogène:

$$F^- + HF \rightleftharpoons HF_2^-$$

De ce fait la neutralisation de l'acide fluorhydrique commence par donner des sels acides tels que $KHF_2$.

Les ions négatifs des halogénures d'hydrogène, l'ion fluorure excepté, sont doués de propriétés réductrices qui s'intensifient dans l'ordre $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$.

L'ion chlorure est oxydé par le fluor, le permanganate de potassium, le bioxyde de manganèse et les autres oxydants puissants, par exemple:

$$16HCl + 2KMnO_4 = 5Cl_2 + 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O$$

Les ions bromures et iodures s'oxydent encore plus aisément. L'ion iodure se laisse également oxyder par le brome, les nitrates, les sels de Fe (III); par exemple

$$2FeCl_3 + 2HI = 2FeCl_2 + I_2 + 2HCl$$

Puisque les ions halogénures présentent des propriétés réductrices, sous l'action des halogénures d'hydrogène les métaux ne peuvent être oxydés que par les ions $H^+$. Il s'ensuit que les solutions des halogénures d'hydrogène ne peuvent réagir qu'avec les métaux qui se trouvent placés avant l'hydrogène dans la série des potentiels d'électrode.

La solution aqueuse de HF forme l'*acide fluorhydrique* qui s'obtient généralement par action de l'acide sulfurique concentré sur le spath fluor :

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$$

L'acide fluorhydrique commercial renferme généralement 40 % HF. Il réagit avec la plupart des métaux, bien que dans le cas de nombreux métaux formant des sels peu solubles, ceux-ci forment à leur surface une pellicule protectrice. C'est le cas du plomb, par exemple, ce qui permet de l'utiliser pour la construction d'appareils résistant à l'action agressive de HF.

Les sels de l'acide fluorhydrique sont les *fluorures*. La plupart des fluorures sont peu solubles dans l'eau. Ne sont fortement solubles que les fluorures de Na, K, Al, Sn et Ag. *Tous les fluorures sont toxiques.*

Une propriété remarquable de l'hydrogène fluoré et de l'acide fluorhydrique est leur aptitude à réagir avec la silice $SiO_2$ entrant dans la composition des verres ; le résultat de cette interaction est la formation du fluorure de silicium gazeux $SiF_4$ :

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

Lorsque la réaction a lieu en solution, il n'y a pas de dégagement de fluorure de silicium, car il réagit avec les molécules HF pour donner l'acide complexe silicofluorhydrique qui, lui, est bien soluble :

$$SiF_4 + 2HF = H_2[SiF_6]$$

La réaction de HF avec $SiO_2$ est mise à profit pour la gravure du verre.

Puisque l'acide fluorhydrique attaque le verre, on le conserve au laboratoire dans des récipients en matières plastiques convenables. On peut également utiliser pour son stockage des récipients en plomb ou des récipients en verre revêtus à l'intérieur d'une couche de paraffine.

L'hydrogène fluoré trouve des applications variées. A l'état anhydre on l'utilise dans la synthèse organique, et l'acide fluorhydrique sert à la production de fluorures, l'attaque du verre, la dissolution des grains de sable dans les pièces coulées métalliques, enfin en chimie analytique.

*Les vapeurs de HF sont très toxiques.* L'acide fluorhydrique concentré provoque de graves lésions sur l'épiderme.

On obtient l'*acide chlorhydrique* en dissolvant dans l'eau l'hydrogène chloré. Actuellement le procédé utilisé pour la production industrielle de l'hydrogène chloré est sa synthèse directe à partir du chlore et de l'hydrogène:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl \qquad +183{,}6\ kJ$$

Cette synthèse est réalisée dans des réacteurs spéciaux où le mélange d'hydrogène et de chlore est constamment produit et immédiatement consumé, ce qui permet d'éliminer les risques d'explosion. Le chlore et l'hydrogène sont produits par électrolyse d'une solution de NaCl (§ 197).

De grandes quantités de HCl sont obtenues à titre de produit secondaire dans les opérations de chloruration des composés organiques qui s'effectuent selon le schéma:

$$RH + Cl_2 = RCl + HCl$$

où R est un radical organique.

L'acide chlorhydrique est un liquide incolore, d'odeur âcre. Généralement l'acide chlorhydrique concentré contient 37 % environ de HCl et présente une densité de 1.19 g/cm$^3$.

L'ancien procédé de production de HCl, qui actuellement n'est utilisé qu'en laboratoire, était fondé sur la réaction de NaCl avec $H_2SO_4$ concentré, conformément aux équations:

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$

$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$

La première de ces réactions progresse d'une manière notable lors d'une faible élévation de température, mais la seconde exige un chauffage plus énergique. On obtient, en même temps que du HCl, du sulfate de sodium $Na_2SO_4$, produit secondaire de cette réaction.

Lorsqu'on élève la température de l'acide chlorhydrique, il s'en dégage tout d'abord de l'hydrogène chloré et une petite quantité d'eau. Lorsque la teneur de la solution en HCl atteint 20,2 %, elle est distillée à température constante (110 °C) sans que sa composition varie. Si par contre on échauffe de l'acide dilué, il s'en dégage surtout de l'eau jusqu'à ce que la concentration de HCl dans la solution atteigne 20,2 % ; à partir de ce moment elle s'évapore sans changement de composition. Les solutions qui sont distillées sans que leur composition varie et qui produisent des vapeurs saturées de même composition sont appelées solutions *azéotropes*.

Comme tous les autres acides forts, HCl réagit énergiquement avec de nombreux métaux et oxydes métalliques. Les sels obtenus sont appelés *chlorures*. La plupart des chlorures sont solubles dans l'eau. Sont peu solubles les chlorures: AgCl, $PbCl_2$, CuCl, $Hg_2Cl_2$.

L'acide chlorhydrique est un des principaux acides de l'industrie chimique. La production annuelle mondiale de l'acide chlorhydrique se chiffre en millions de tonnes. Nombre de ses sels trouvent aussi des applications importantes. Citons les chlorures les plus notables.

Le *chlorure de sodium* NaCl (*sel de cuisine*) est la matière première dont on se sert pour l'obtention du chlore, de l'acide chlorhydrique, de la soude caustique, du carbonate de sodium ; il est utilisé en teinturerie, en savonnerie et différentes autres fabrications. Il est utilisé pour assaisonner les aliments et pour la conservation des produits alimentaires.

Le *chlorure de potassium* KCl est utilisé en grandes quantités comme engrais dans l'agriculture.

Le *chlorure de calcium* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ sert à la préparation de mélanges réfrigérants. $CaCl_2$ anhydre est largement utilisé en laboratoire pour assécher les gaz et pour déshydrater les substances organiques liquides.

Le *chlorure de mercure* (II) $HgCl_2$ est un poison violent. Ses solutions aqueuses fortement diluées (1 : 1000) sont utilisées en médecine comme désinfectant énergique (voir aussi § 216).

Le *chlorure d'argent* AgCl est le chlorure le moins soluble. La formation d'un précipité de AgCl lors de l'interaction des ions $Cl^-$ avec les ions $Ag^+$ est la réaction utilisée pour caractériser la présence d'ions chlorures. On utilise le chlorure d'argent dans l'industrie photographique pour la fabrication de produits photosensibles.

L'*hydrogène bromé* et l'*hydrogène iodé* ont des propriétés similaires à celles de HCl, mais leurs propriétés réductrices sont plus marquées. L'oxygène moléculaire oxyde progressivement l'hydrogène iodé dès la température ordinaire; sous l'action de la lumière la vitesse de cette réaction augmente notablement:

$$4HI + O_2 = 2I_2 + 2H_2O$$

L'hydrogène bromé réagit avec l'oxygène beaucoup plus lentement et l'hydrogène chloré n'en est nullement affecté dans les conditions normales.

Les propriétés réductrices de l'hydrogène bromé et de l'hydrogène iodé se manifestent également dans leurs réactions avec l'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique est réduit par HBr à l'état de $SO_2$:

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

et par HI à l'état de soufre et même de $H_2S$:

$$6HI + H_2SO_4 = 3I_2 + S\downarrow + 4H_2O$$

ou

$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

C'est pour cela qu'il est difficile d'obtenir HBr en faisant agir l'acide sulfurique sur les bromures et qu'il est impossible d'obtenir HI par réaction de $H_2SO_4$ avec un iodure. Ces composés s'obtiennen en faisant agir l'eau sur les composés de brome et d'iode avec le phosphore $PBr_3$ et $PI_3$. Ces derniers sont complètement hydrolysés en donnant de l'acide phosphoreux et l'hydrogène bromé ou iodé

selon le cas:

$$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$$
$$PI_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HI$$

On peut obtenir une solution d'hydrogène iodé (jusqu'à une concentration de 50 %) en faisant passer un courant de $H_2S$ à travers une suspension aqueuse d'iode. La réaction s'effectue selon le schéma:

$$I_2 + H_2S = S\downarrow + 2HI$$

Les sels des acides bromhydrique et iodhydrique sont respectivement les *bromures* et les *iodures*. La majorité des bromures et des iodures présentent des solubilités comparables à celles des chlorures correspondants.

Les solutions des bromures de sodium et de potassium, improprement appelées « brome », sont utilisées en médecine en qualité de tranquillisants. De grosses quantités de bromure d'argent sont consommées pour la fabrication de produits photographiques. L'iodure de potassium est utilisé en médecine, notamment pour le traitement des maladies des glandes endocrines.

**122. Composés oxygénés des halogènes.** Les halogènes forment avec l'oxygène différents composés; mais comme ces composés sont instables et ne s'obtiennent pas par combinaison directe des halogènes avec l'oxygène, on ne peut les obtenir que par des voies indirectes. Ces particularités des composés oxygénés des halogènes concordent avec le fait que leur formation correspond à des valeurs positives de l'énergie de Gibbs standard (voir par exemple dans le tableau 8 les valeurs de $\Delta G^\circ_{298}$ pour $ClO_2$, $Cl_2O$, $Cl_2O_7$ et $OF_2$).

De tous les composés oxygénés des halogènes ce sont les sels des oxyacides qui présentent la stabilité la plus grande, tandis que les moins stables sont les oxydes et les oxyacides. Dans les composés oxygénés, tous les halogènes, le fluor excepté, présentent un degré d'oxydation positif, allant jusqu'à sept.

Le fluorure d'oxygène $OF_2$ s'obtient en faisant passer un courant de fluor dans une solution à 2 % de NaOH. La réaction s'effectue selon l'équation

$$2F_2 + 2NaOH = 2NaF + H_2O + OF_2\uparrow$$

A part le fluorure d'oxygène, il se forme toujours de l'oxygène, de l'ozone et de l'eau oxygénée. Dans les conditions ordinaires $OF_2$ est un gaz incolore ayant une odeur forte et pénétrante de l'ozone. Le fluorure d'oxygène est très toxique, c'est un oxydant énergique pouvant être utilisé pour l'oxydation des carburants de fusées.

Les composés oxygénés de chlore sont les plus nombreux et les plus intéressants pour la pratique.

Nous avons déjà mentionné que les composés oxygénés de chlore ne se laissent obtenir que par des procédés indirects. Nous commen-

cerons l'énumération des ces procédés par celui de l'hydrolyse du chlore, c'est-à-dire par la réaction réversible entre le chlore et l'eau :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl \qquad -25 \text{ kJ}$$

donnant les acides chlorhydrique et *hypochloreux* HOCl.

L'hydrolyse du chlore correspond à une réaction d'autooxydation et d'autoréduction lors de laquelle un des atomes de chlore fixe un électron provenant de l'autre atome de chlore, ce qui fait que le premier atome est réduit et le second est oxydé.

Les acides HCl et HOCl qui sont produits dans l'hydrolyse du chlore peuvent réagir entre eux en redonnant du chlore et de l'eau ; la réaction n'est donc pas complète et l'équilibre s'instaure lorsque le tiers environ de chlore dissous aura réagi. Aussi l'eau de chlore renferme toujours à côté de molécules $Cl_2$ de notables quantités de HCl et HOCl.

L'acide hypochloreux HOCl est un acide très faible ($K = 5 \cdot 10^{-8}$), plus faible même que l'acide carbonique. Ses sels sont les *hypochlorites*. Par suite de son instabilité l'acide hypochloreux se décompose peu à peu même en solution diluée (voir ci-dessous).

L'acide hypochloreux est un oxydant très énergique ; le pouvoir blanchissant du chlore s'explique par ce qu'il se forme de l'acide hypochloreux par interaction du chlore avec l'eau. Le chlore parfaitement sec n'a pas d'action blanchissante, mais en présence d'humidité les matières colorantes sont détruites rapidement par l'acide hypochloreux qui se forme par hydrolyse du chlore.

Si à de l'eau de chlore on ajoute un alcali, les acides chlorhydrique et hypochloreux seront neutralisés et l'équilibre de la réaction

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

sera déplacé à droite ; la réaction devient alors pratiquement complète et on obtient une solution renfermant les sels des acides chlorhydrique et hypochloreux

$$HCl + HOCl + 2KOH = KCl + KOCl + 2H_2O$$

On aboutit au même résultat en faisant barboter à froid un courant de chlore dans une solution d'alcali

$$2KOH + Cl_2 = KCl + KOCl + H_2O$$

ce qui se traduit par l'équation ionc-moléculaire suivante:

$$2OH^- + Cl_2 = Cl^- + OCl^- + H_2O$$

La solution des sels des acides chlorhydrique et hypochloreux ainsi obtenue est utilisée pour le blanchiment. Ce blanchiment résulte de ce que l'hypochlorite de potassium se décompose aisément même sous l'action du gaz carbonique contenu dans l'air en

donnant de l'acide hypochloreux

$$KOCl + CO_2 + H_2O = KHCO_3 + HOCl$$

C'est donc l'acide hypochloreux qui assure le blanchiment.

On obtient une solution d'hypochlorite de sodium ayant des propriétés analogues en faisant passer un courant de chlore à travers une solution d'hydroxyde de sodium. Ces deux solutions peuvent également être préparées par électrolyse des solutions de chlorures de sodium ou de potassium, en laissant les produits de l'électrolyse, chlore et alcalis, réagir entre eux (voir § 198).

Lorsqu'on fait agir le chlore sur de la chaux éteinte, on obtient du *chlorure de chaux* appelé aussi *poudre de blanchiment*. Son principal constituant est le sel $CaOCl_2$ qui se forme conformément à l'équation

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

La formule développée s'écrit $Ca\begin{matrix}\diagup OCl \\ \diagdown Cl\end{matrix}$, ce qui laisse apparaître que c'est le sel double des acides chlorhydrique et hypochloreux.

Le chlorure de chaux est une poudre blanche d'une odeur âcre douée de propriétés oxydantes. Placé dans de l'air humide, il se décompose petit à petit sous l'action du gaz carbonique en libérant de l'acide hypochloreux

$$2CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + CaCl_2 + 2HOCl$$

Sous l'action de l'acide chlorhydrique le chlorure de chaux dégage du chlore

$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

On utilise le chlorure de chaux pour le blanchiment des fibres végétales (tissus, papier) ainsi qu'aux fins de désinfection.

En solution l'acide hypochloreux subit trois types de transformations qui se produisent indépendamment les unes des autres

$$HOCl = HCl + O \quad (1)$$

$$2HOCl = H_2O + Cl_2O \quad (2)$$

$$3HOCl = 2HCl + HClO_3 \quad (3)$$

En modifiant les conditions on arrive à ne faire apparaître qu'une seule de ces réactions parallèles.

Sous l'action directe de la lumière et en présence de certains catalyseurs ou réducteurs, la décomposition de HOCl s'effectue suivant la réaction (1).

La réaction (2) se produit en présence de corps déshydratants tels que $CaCl_2$. Le produit de la réaction (2) est l'*oxyde de chlore* (I) (*anhydride hypochloreux*) $Cl_2O$ qui est un gaz jaune sale, très instable et ayant une odeur rappelant celle du chlore.

La décomposition de HOCl suivant la réaction (3) s'effectue aisément au chauffage. Ainsi, si on fait barboter du chlore dans une solution *chaude* d'hydroxyde de potassium, on obtient à la place de KClO directement du $KClO_3$:

$$3Cl_2 + 6KOH = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

Les produits de cette réaction sont le chlorure de potassium et le *chlorate* de potassium $KClO_3$ qui est le sel de l'acide *chlorique* $HClO_3$. Comme le chlorate de potassium (ou le *sel de Berthollet*) est peu soluble dans l'eau froide, il se dépose au refroidissement de la solution.

L'acide chlorique dont dérivent les chlorates n'existe qu'en solutions aqueuses d'une concentration inférieure à 50 %. Il manifeste les propriétés d'un acide fort (presque aussi fort que HCl et $HNO_3$) et celles d'un oxydant puissant. Au contact de ses solutions concentrées le bois s'enflamme.

A la différence de l'acide chlorique les propriétés oxydantes des chlorates en solution sont peu prononcées. La plupart des chlorates sont bien solubles dans l'eau ; tous les chlorates sont toxiques. C'est le chlorate de potassium $KClO_3$ se décomposant au chauffage qui est le plus largement appliqué. En présence de $MnO_2$ (jouant le rôle de catalyseur) sa décomposition s'effectue en gros suivant l'équation

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow$$

Mélangé à des substances combustibles (soufre, charbon, phosphore) $KClO_3$ forme des mélanges détonant au choc. C'est cette propriété qui le rend apte à être utilisé en qualité de détonateur en artillerie. On l'utilise en pyrotechnie pour la fabrication des feux de Bengale et d'autres mélanges facilement inflammables. Mais le principal domaine d'application du chlorate de potassium est l'industrie allumettière. La tête d'allumette comporte près 50 % de $KClO_3$.

L'anhydride de l'acide chlorique n'est pas connu. Lorsque l'on fait agir l'acide sulfurique concentré sur $KClO_3$, on obtient au lieu de l'anhydride un gaz jaune sale d'odeur spécifique, qui est le *bioxyde de chlore* $ClO_2$. C'est un composé très instable qui se décompose en détonant en ses constituants qu'on le chauffe, qu'on le soumet à une percussion ou qu'on le met en contact avec des substances combustibles.

Le bioxyde de chlore est utilisé pour le blanchiment et la désinfection de divers matériaux (pâte à papier, farine, etc.).

Mis en présence d'une solution basique, $ClO_2$ réagit lentement en formant les sels de deux acides, de l'acide chlorique $HClO_3$ et de l'acide *chloreux* $HClO_2$ suivant l'équation

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

L'acide chloreux est instable. D'après sa force et son pouvoir oxydant, il occupe une position intermédiaire entre HOCl et $HClO_3$. Ses sels (les *chlorites*) sont utilisés pour le blanchiment des tissus.

Si on chauffe avec précaution le chlorate de potassium sans catalyseur, il se décompose principalement suivant le schéma

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

Le *perchlorate de potassium* formé $KClO_4$ est peu soluble dans l'eau et peut donc être aisément séparé.

En soumettant le perchlorate à l'action de l'acide sulfurique concentré on obtient l'*acide perchlorique* libre $HClO_4$, qui est un liquide incolore, fumant à l'air.

L'acide perchlorique anhydre est un composé peu stable qui détone parfois au stockage, mais ses solutions aqueuses sont parfaitement stables. Les propriétés oxydantes de $HClO_4$ sont moins marquées que celles de $HClO_3$, mais c'est un acide plus fort. L'acide perchlorique est le plus fort des acides connus.

Les perchlorates, à plusieurs exceptions près, dont le $KClO_4$, sont solubles dans l'eau et leurs solutions ne manifestent pas de propriétés oxydantes.

Si on chauffe $HClO_4$ avec $P_2O_5$ qui le déshydrate, on obtient de l'*oxyde de chlore* (VII) ou *anhydride perchlorique* $Cl_2O_7$:

$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$$

L'oxyde de chlore (VII) est un liquide huileux qui bout à 80 °C en se décomposant. Sous l'action d'un choc ou d'un échauffement fort $Cl_2O_7$ détone.

Le changement des propriétés dans la série des oxyacides du chlore peut être illustré par le schéma suivant:

Renforcement des propriétés acides et de la stabilité →

$$HOCl, \quad HClO_2, \quad HClO_3, \quad HClO_4$$

← Accroissement du pouvoir oxydant

La stabilité des oxyacides augmente avec le degré d'oxydation du chlore, tandis que le pouvoir oxydant décroît. L'oxydant le plus puissant est l'acide hypochloreux et le plus faible est l'acide perchlorique.

Par contre la force des oxyacides du chlore augmente avec son degré d'oxydation. L'acide hypochloreux est l'acide le plus faible et l'acide perchlorique le plus fort de tous les hydroxydes de chlore. Cette allure de variation — renforcement des propriétés acides de l'hydroxyde et affaiblissement de ses propriétés basiques avec la croissance du degré d'oxydation de l'élément, est valable non seulement pour le chlore mais également pour d'autres éléments. En première approximation on peut expliquer ce comportement en considérant que dans les molécules des hydroxydes toutes les liaisons chimiques seraient ioniques.

La figure 109 donne une représentation schématique d'une partie de la molécule de l'hydroxyde $E(OH)_n$ constituée par l'ion $E^{n+}$ de charge $n$, l'ion oxygène $O^{2-}$ et l'ion hydrogène (proton) $H^+$. La dissociation de cette partie de la molécule en ions peut s'effectuer soit en rompant la liaison E—O (ce qui conduit à libérer l'ion $OH^-$),

soit en rompant la liaison O—H (ce qui libère l'ion $H^+$) ; dans le premier cas l'hydroxyde se comporterait comme une base et dans le second comme un acide.

Chacun de ces modes de dissociation de l'hydroxyde se réalisera d'autant plus facilement que la liaison entre les ions concernés sera plus faible. A mesure qu'augmente le degré d'oxydation de l'élément E, augmente la charge de l'ion $E^{n+}$ ; il sera donc plus fortement attiré par l'ion $O^{2-}$ et la dissociation de l'hydroxyde selon le mode basique devient plus difficile. Simultanément la répulsion

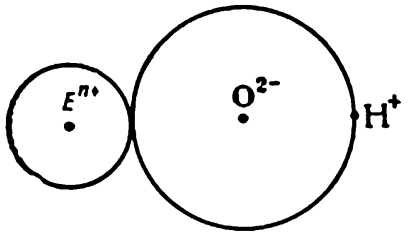



Fig. 109. Schéma ionique de la molécule d'hydroxyde $E(OH)_n$.

mutuelle des ions $E^{n+}$ et $H^+$ devenant plus forte, la dissociation selon le mode acide est facilitée. Ainsi, *à mesure qu'augmente le degré d'oxydation de l'élément, les propriétés acides de l'hydroxyde qu'il forme se renforcent et ses propriétés basiques s'estompent.*

L'augmentation du rayon de l'ion $E^{n+}$, à charge constante, conduit à une augmentation de la distance entre le centre de cet ion et les centres des ions $O^{2-}$ et $H^+$. L'attraction électrostatique entre les ions $E^{n+}$ et $O^{2-}$ devenant alors plus faible, la dissociation selon le mode basique devient plus probable ; la répulsion mutuelle des ions $E^{n+}$ et $H^+$ étant alors plus faible, la dissociation suivant le mode acide devient plus difficile. Il s'ensuit qu'*à mesure qu'augmente le rayon de l'ion de l'élément* (*à charge constante*), *les propriétés basiques de l'hydroxyde formé par cet élément se renforcent et les propriétés acides s'estompent.* A titre d'exemple de cette évolution des propriétés on peut invoquer la variation des constantes de dissociation selon le mode acide dans la série : HOCl ($K = 5 \cdot 10^{-8}$) — HOBr ($K = 2 \cdot 10^{-9}$) — HOI ($K = 2 \cdot 10^{-10}$).

Il est bien évident que l'approximation des liaisons purement ioniques dans les molécules des hydroxydes est fort grossière, puisque la liaison O—H est essentiellement covalente et la liaison E—O ne peut être considérée comme ionique que dans le cas des métaux alcalins. En outre l'interprétation des propriétés acido-basiques des hydroxydes que nous venons de donner ne tient pas compte des caractères propres des interactions entre les ions $EO^-$, $H^+$, $E^{n+}$ et $OH^-$ avec les molécules du solvant (l'eau). De ce fait les considérations relatives à l'influence de la charge et du rayon de l'ion $E^{n+}$ sur le mode de dissociation de la molécule $E(OH)_n$ ne peuvent être utilisées pour une estimation quantitative des propriétés acido-basiques des hydroxydes. Néanmoins lorsqu'on compare les propriétés acido-basi-

ques des hydroxydes que forme un élément donné dans ses divers états d'oxydation ou que l'on compare des hydroxydes analogues formés par des éléments d'un même sous-groupe du système périodique, le schéma considéré permet de tirer des conclusions qualitatives valables.

**Composés oxygénés du brome et de l'iode.** Les solutions des acides *hypobromeux* (HOBr) et *hypoiodeux* (HOI) peuvent être obtenues à l'instar de l'acide hypochloreux par interaction des halogènes correspondants avec l'eau:

$$E_2 + H_2O \rightleftharpoons HE + HOE$$

L'équilibre de la réaction se déplace de plus en plus à gauche dans la série $Cl_2 - Br_2 - I_2$.

Lorsque l'on passe de HOCl à HOBr puis à HOI, la stabilité et le pouvoir oxydant des acides diminuent. Les propriétés acides s'affaiblissent dans le même ordre (voir plus haut). L'acide hypoiodeux (HOI) est un composé amphotère dont les propriétés basiques l'emportent déjà sur les propriétés acides.

On peut obtenir les acides *bromique* ($HBrO_3$) et *iodique* ($HIO_3$) en oxydant l'eau bromée ou iodée par le chlore:

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HBrO_3 + 10HCl$$

Les propriétés de l'acide bromique sont semblables à celles de $HClO_3$, tandis que les propriétés oxydantes et acides de $HIO_3$ sont notablement moins marquées.

L'acide iodique se présente sous forme de cristaux incolores, parfaitement stables à température ambiante. Si on le porte avec précaution à 200 °C, on peut obtenir l'*oxyde d'iode* (V) ou l'*anhydride iodique* $I_2O_5$ à l'état pulvérulent:

$$2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O$$

L'anhydride iodique est doué de propriétés oxydantes; au-dessus de 300 °C il se décompose en iode et oxygène.

Pendant longtemps il était admis que le brome ne pouvait former de composés où il se présente avec un degré d'oxydation égal à sept; mais par oxydation de $KBrO_3$ on a réussi à obtenir en 1968 des *perbromates* et l'*acide perbromique* correspondant $HBrO_4$. C'est le composé $XeF_2$ qui s'avère être l'oxydant le plus convenable:

$$KBrO_3 + XeF_2 + H_2O = KBrO_4 + Xe + 2HF$$

Les propriétés de l'acide perbromique et des perbromates sont encore mal connues. Par contre on connaît fort bien les propriétés des *periodates* et de l'*acide periodique* ($HIO_4$).

L'acide periodique peut être préparé en faisant agir l'iode sur $HClO_4$:

$$2HClO_4 + I_2 = 2HIO_4 + Cl_2$$

ou encore par électrolyse d'une solution de $HIO_3$

$$H_2O + HIO_3 = H_2 \text{ (cathode)} + HIO_4 \text{ (anode)}$$

L'acide periodique se cristallise des solutions sous forme de cristaux incolores de composition $HIO_4 \cdot 2H_2O$. Cet hydrate doit être considéré comme l'acide pentabasique $H_5IO_6$ (*acide orthoperiodique*), puisque les cinq atomes d'hydrogène peuvent y être remplacés par des atomes métalliques pour donner des sels ($Ag_5IO_6$ par exemple). L'acide periodique est un acide faible dont le pouvoir oxydant est plus grand que celui de $HClO_4$.

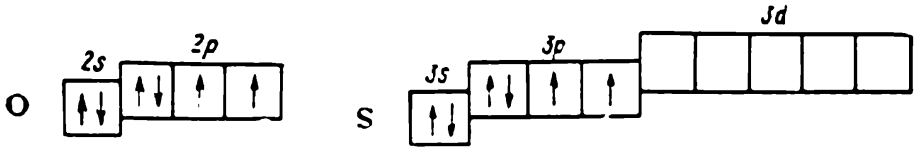
On n'a pas réussi à isoler l'oxyde d'iode (VII) $I_2O_7$.

## CHAPITRE XIII

# LE SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU SIXIÈME GROUPE

Le sous-groupe principal du sixième groupe du tableau périodique comporte les éléments suivants : *oxygène*, *soufre*, *sélénium*, *tellure* et *polonium*. Ce dernier est un métal radioactif dont on connaît plusieurs isotopes tant naturels qu'artificiels.

Les couches électroniques périphériques des atomes de ces éléments renferment six électrons dont deux sur l'orbitale *s* et quatre sur l'orbitale *p*. L'atome d'oxygène se distingue des atomes des autres éléments du sous-groupe par ce qu'il ne comporte pas de sous-niveau *d* dans sa couche périphérique




Nous avons déjà indiqué au § 40 que cette particularité de la configuration électronique de l'atome d'oxygène se traduit par le fait que pour désapparier ses électrons on doit dépenser une énergie plus grande, car cette dépense d'énergie n'est pas compensée par un gain résultant de l'établissement de nouvelles liaisons covalentes. Aussi la covalence de l'oxygène est généralement égale à deux. Néanmoins dans certains cas l'atome d'oxygène possédant des doublets électroniques non partagés peut se comporter en donneur d'électrons et établir des liaisons covalentes supplémentaires selon le mode donneur-accepteur.

En ce qui concerne le soufre et les autres éléments du sous-groupe, le nombre d'électrons célibataires dans les atomes peut être augmenté par transfert des électrons *s* et *p* sur le sous-niveau *d* de la couche périphérique. De ce fait la covalence de ces éléments peut être égale à 2, 4 et 6.

Tous les éléments du sous-groupe, à l'exception du polonium, sont des éléments non métalliques, moins actifs cependant que les halogènes. Dans leurs composés ils peuvent manifester une oxydation

positive ou négative. Dans les composés qu'ils forment avec les métaux et l'hydrogène, leur degré d'oxydation est généralement égal à —2. Avec les éléments non métalliques, l'oxygène par exemple, ce degré d'oxydation peut être égal à +4 ou à +6. La seule exception est justement l'oxygène. D'après son électronégativité il vient aussitôt après le fluor (voir tableau 6) ; aussi ce n'est que dans le composé $OF_2$ que son degré d'oxydation est positif (+2). Dans tous les composés que l'oxygène forme avec les autres éléments, son degré d oxydation est négatif, généralement égal à —2. Dans le peroxyde d'hydrogène et ses dérivés (voir § 117) son degré d'oxydation est égal à —1.

De même que dans la série des halogènes, les propriétés physiques et chimiques des éléments considérés varient avec l'accroissement du numéro atomique. L'apparition de nouvelles couches électroniques entraîne un accroissement des rayons atomiques, une diminution d'électronégativité et du pouvoir oxydant des atomes neutres et un renforcement des propriétés réductrices des atomes dont le degré d'oxydation est égal à —2. Par suite les propriétés non métalliques bien évidentes chez l'oxygène n'apparaissent presque plus chez le tellure.

Certaines propriétés des éléments du sous-groupe principal du sixième groupe sont indiquées dans le tableau 28.

*Tableau 28*

**Propriétés de l'oxygène et des éléments analogues**

| | Oxygène | Soufre | Sélénium | Tellure |
|---|---|---|---|---|
| Configuration de la couche électronique périphérique de l'atome | $2s^22p^4$ | $3s^23p^4$ | $4s^24p^4$ | $5s^25p^4$ |
| Energie d'ionisation de l'atome, eV | 13,62 | 10,36 | 9,75 | 9,01 |
| Electronégativité relative | 3,50 | 2,6 | 2,5 | 2,1 |
| Rayon atomique, nm | 0,066 | 0,104 | 0,117 | 0,137 |
| Rayon de l'ion $E^{2-}$, nm | 0,136 | 0,182 | 0,193 | 0,211 |
| Température de fusion, °C | —218,8 | 119,3 * | 217 ** | 449,8 ** |
| Température d'ébullition, °C | —183,0 | 444,6 | 685 | 990 |

* Variété monoclinique ; la température de fusion de la variété orthorhombique est égale à 112,8 °C.
** Variété rhomboédrique.

## L'oxygène

**123. Etat naturel de l'oxygène. L'air.** L'oxygène est l'élément le plus répandu dans l'écorce terrestre. A l'état libre il existe dans l'air et à l'état lié il entre dans la composition de l'eau, des minéraux, des roches et de toutes les substances constituant les organis-

mes des végétaux et des animaux. La quantité totale d'oxygène contenu dans l'écorce terrestre est presque égale à la moitié de sa masse (47 %).

L'oxygène naturel est constitué de trois isotopes stables: $^{16}O$ (99,76 %), $^{17}O$ (0,04 %) et $^{18}O$ (0,2 %).

L'air atmosphérique est un mélange de plusieurs gaz. En plus de l'oxygène et de l'azote, qui en sont les constituants prépondérants, l'air contient de petites quantités de gaz rares, du bioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. En dehors de ces gaz, l'air contient des quantités variables de poussières et des impuretés qui s'y trouvent accidentellement. L'oxygène, l'azote et les gaz rares sont considérés comme des constituants constants de l'air, puisque leurs proportions relatives sont pratiquement invariables et se conservent jusqu'à 80 km d'altitude *. Les teneurs en bioxyde de carbone, en vapeur d'eau et en impuretés dépendent des conditions.

Le bioxyde de carbone est aussi bien introduit dans l'atmosphère qu'il en est extrait; cela s'effectue par absorption et par dégagement du bioxyde de carbone par les eaux océaniques, ainsi que par les animaux et les végétaux. Tant qu'on ne considère pas de très grands intervalles de temps (les époques géologiques), on peut admettre que ces processus naturels opposés se compensent mutuellement, de sorte que la teneur de ce gaz dans l'air reste constante.

Le bioxyde de carbone apparaît aussi dans l'atmosphère du fait des activités de l'homme; c'est le produit de la combustion des combustibles. Pendant toute l'histoire de l'humanité les quantités de $CO_2$ ainsi produites étaient notablement inférieures à celles résultant des processus naturels. Cependant depuis un siècle la quantité de combustibles utilisés ne cesse de croître, et par suite la quantité de $CO_2$ dans l'air augmente constamment. Ainsi, en 1958, la teneur moyenne en $CO_2$ de l'air était égale à 0,0315 % (vol.) et en 1974 elle atteignait déjà 0,0331 % (vol.).

L'augmentation de la concentration du $CO_2$ dans l'atmosphère pose des problèmes dont les spécialistes débattent depuis longtemps. La principale raison d'inquiétude est liée à ce que les molécules de bioxyde de carbone sont capables d'absorber les radiations de grandes longueurs d'onde (radiations thermiques) qui sont émises par la Terre échauffée par le rayonnement solaire. Tout accroissement de la teneur en $CO_2$ doit donc entraîner une plus forte absorption de rayonnement thermique. Or cela doit avoir pour conséquence un changement radical du climat sur toute la planète, qui doit devenir plus chaud. Or, cela pourrait avoir des conséquences désastreuses, déterminées notamment par la fonte des glaces dans l'Antarctique et au Grœnland, ce qui ferait monter le niveau de l'Océan mondial;

---

* La densité de l'air diminue avec l'altitude; les 99 % de la masse totale de l'air atmosphérique se trouvent dans une couche de 29 km d'épaisseur.

des territoires immenses seraient alors submergés, y compris ceux à forte densité de population. L'humanité doit donc, dès maintenant, chercher à diminuer la consommation des combustibles à base de carbone (cf. § 115) en les remplaçant par d'autres sources d'énergie : nucléaire, solaire, géothermique, etc. A la solution de ces problèmes travaillent actuellement les spécialistes de diverses branches des sciences et des techniques.

En plus des substances citées, l'air contient des impuretés qui le polluent. La pollution de l'air résulte tant de processus naturels que des activités de l'homme. Par exemple, les éruptions volcaniques déversent dans l'atmosphère des particules solides (poussières volcaniques), des gouttelettes d'acide sulfurique, du bioxyde de soufre, de l'oxyde de carbone. Des particules solides proviennent également de la surface du sol et des roches lors des tempêtes de sable et de poussière dans les régions désertiques. L'atmosphère est polluée aussi par des particules d'origine biologique — pollen des plantes, spores des champignons, bactéries. Les conséquences des différentes sources de pollution naturelle de l'atmosphère sont neutralisées par l'environnement lui-même. Les précipitations atmosphériques entraînent avec elles les particules solides et liquides et les gouttes de pluie dissolvent nombre d'impuretés gazeuses. La seule exception, ce sont les éruptions volcaniques d'ampleur catastrophique qui peuvent avoir de néfastes conséquences locales pouvant durer longtemps.

Les variations de la composition de l'atmosphère résultant des activités de l'homme sont beaucoup plus graves. Ce sont la combustion, l'extraction et le traitement des minerais, le fonctionnement des entreprises industrielles. Les principales impuretés polluant l'atmosphère du fait des activités de l'homme sont les suivantes : l'oxyde de carbone, les oxydes de soufre, les hydrocarbures, les oxydes d'azote, les particules solides.

L'oxyde de carbone et les hydrocarbures rejetés dans l'atmosphère ont pour source une combustion incomplète des carburants liquides dans les moteurs à combustion interne. La teneur élevée en CO de l'air des grandes villes (New York, Tokio) constitue un danger pour la santé des hommes, surtout pendant les saisons chaudes.

Le bioxyde et les autres composés de soufre qui parviennent dans l'atmosphère sont les produits secondaires du traitement des minerais (surtout lors de la fabrication des métaux non ferreux) ainsi que de la combustion du charbon et du pétrole. La quantité totale des composés de soufre rejetés dans l'atmosphère n'est pas très grande, mais ils sont concentrés autour des sites industriels. La présence de $SO_2$ dans l'air est nuisible aux végétaux et aux animaux ; par ailleurs, réagissant avec l'oxygène et l'humidité de l'air, le bioxyde de soufre se transforme en acide sulfurique, ce qui a provoqué récemment en Europe et en Amérique du Nord l'apparition de « pluies acides ».

Les oxydes d'azote proviennent de la combustion des carburants dans les installations stationnaires (par exemple les foyers des centrales thermiques) et dans les moteurs d'automobile.

La pollution de l'atmosphère par les particules solides est particulièrement néfaste. Les gaz éjectés par les moteurs d'automobile contiennent de fines particules solides renfermant du plomb. Les fumées des usines métallurgiques contiennent un polluant aussi dangereux que le cadmium. Rien qu'entre 1961 et 1970, du fait des activités de l'homme, l'atmosphère a été polluée de 4 millions de tonnes de plomb, plus de 2 millions de tonnes de zinc et de 54 000 tonnes de cadmium.

Dans certaines grandes villes l'accumulation des gaz d'échappement des voitures automobiles et des rejets atmosphériques des entreprises industrielles conduit à la formation du smog. Ce mot est une contraction de mots anglais — smoke (fumée) et fog (brouillard). Sous l'action de la lumière solaire, le smog peut être le siège de réactions photochimiques dont les produits (ozone, éthylène, oxyde de carbone (II), acide sulfurique) sont extrêmement nuisibles pour la biosphère. On connaît des cas où pendant des journées sans vent des hommes sont tombés malades pendant le smog.

Ces considérations montrent à quel point le problème de la pollution de l'atmosphère est devenu important. C'est pour cela que dans différents pays et même à l'échelle internationale on a entrepris depuis quelque temps des travaux de protection de l'atmosphère contre la pollution. On élabore et on installe des équipements destinés à capter les poussières et les gaz nocifs produits par la combustion et par certains processus technologiques. Dans différentes branches industrielles les technologies sont révisées afin d'éliminer le rejet dans l'atmosphère de substances nocives. Des perfectionnements sont apportés aux moteurs à combustion interne de carburants liquides et simultanément on met au point des moteurs fonctionnant à l'hydrogène ou à l'électricité (« piles à combustible », voir § 98). A l'échelle internationale on élabore les bases scientifiques de la protection de l'atmosphère.

En ne considérant que les constituants permanents de l'air, sa composition peut s'exprimer par les données du tableau 29.

A 0 °C et à pression atmosphérique normale la masse de 1 l d'air est égale à 1,293 g. A —140 °C et sous une pression voisine de 4 MPa, l'air se liquéfie en un liquide incolore et transparent.

Malgré sa très basse température d'ébullition (—190 °C à la pression atmosphérique), on peut conserver l'air liquide pendant assez longtemps dans les vases Dewar (vases en verre à doubles parois entre lesquelles on a fait le vide, fig. 110).

A la température de l'air liquide se solidifient aisément des substances telles que l'alcool éthylique, l'éther éthylique et différentes substances gazeuses. Si, par exemple, on fait barboter dans l'air

*Tableau 29*

**Composition de l'air**

| Constituants de l'air | Teneur en % | |
|---|---|---|
| | en volume | en masse |
| Azote | 78,2 | 75,5 |
| Oxygène | 20,9 | 23,2 |
| Gaz rares | 0,9 | 1,3 |

liquide un courant de bioxyde de carbone, il se transforme en des flocons blancs ressemblant à des flocons de neige. Le mercure refroidi par l'air liquide devient un solide malléable.

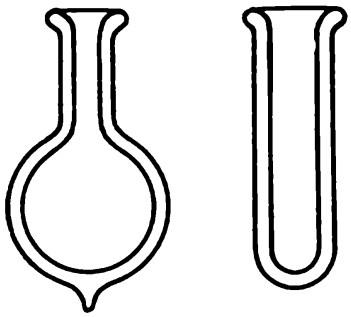


Fig. 110. Vases Dewar (vue en coupe).

Nombreuses sont les substances qui, refroidies par l'air liquide, modifient leurs propriétés. Ainsi le zinc et l'étain deviennent tellement fragiles qu'ils se laissent facilement réduire en poudre, une clochette en plomb rend un son cristallin, tandis qu'une balle en caoutchouc se brise en morceaux si on la laisse tomber par terre.

Comme la température d'ébullition de l'oxygène (—183 °C) est supérieure à celle de l'azote (—195,8 °C), l'oxygène se liquéfie en premier lieu, de sorte que l'air liquide en contient plus que l'air gazeux. Pendant le stockage l'air liquide s'enrichit en oxygène par suite de l'évaporation de l'azote.

La production d'air liquide est fort importante. On l'utilise surtout pour en extraire l'oxygène, l'azote et les gaz rares. La séparation de ces gaz s'effectue par rectification.

**124. Obtention et propriétés de l'oxygène.** A l'état pur l'oxygène fut obtenu pour la première fois en 1772 par C. W. Scheele, puis en 1774 par J. Priestley (Grande-Bretagne) qui le tira de l'oxyde de mercure (II), ignorant que ce gaz entre dans la composition de l'air. Quelques années plus tard, Lavoisier étudia en détail les propriétés de ce gaz et établit que c'était un des constituants de l'air.

Actuellement, à l'échelle industrielle, on extrait l'oxygène de l'air (voir § 123). Généralement on utilise l'oxygène industriel livré en ballons d'acier sous une pression de 15 MPa. Dans les conditions de laboratoire on l'obtient surtout par électrolyse des solutions aqueuses alcalines. On peut également obtenir de petites quantités d'oxygène en faisant réagir une solution de permanganate de potas-

sium avec une solution acidifiée d'eau oxygénée (voir § 117) ou encore par décomposition thermique de substances riches en oxygène, le permanganate de potassium par exemple:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

L'oxygène est un gaz incolore et inodore. Il est un peu plus lourd que l'air; dans les conditions normales la masse de 1 l d'oxygène est égale à 1,43 g et celle d'un litre d'air à 1,293 g. L'oxygène est faiblement soluble dans l'eau: 100 volumes d'eau dissolvent à 0 °C 4,9 et à 20 °C 3,1 volumes d'oxygène.

L'oxygène forme des molécules biatomiques très stables: l'enthalpie standard d'atomisation de l'oxygène est égale à 498 kJ/mole. A la température ambiante sa dissociation en atomes est négligeable et ne devient notable qu'à 1500 °C.

Nous avons déjà signalé (voir § 45) que les propriétés magnétiques de l'oxygène témoignent que la molécule $O_2$ comporte deux électrons célibataires. Ces électrons se trouvent sur les orbitales moléculaires $\pi$ antiliantes (voir fig. 53). Le paramagnétisme de l'oxygène se manifeste notamment par ce que l'oxygène liquide est attiré par un aimant.

L'oxygène se combine à tous les éléments chimiques à l'exclusion de l'hélium, du néon et de l'argon. Il réagit directement avec la plupart des éléments (les halogènes, l'or et le platine exceptés). La vitesse d'interaction de l'oxygène avec les corps simples et composés dépend de leur nature et de la température. Certaines substances, telles que l'oxyde d'azote (II) et l'hémoglobine du sang se combinent à l'oxygène de l'air à une vitesse notable dès la température ordinaire. Les catalyseurs accélèrent de nombreuses réactions d'oxydation. Par exemple, en présence de noir de platine un mélange d'oxygène et d'hydrogène s'enflamme à la température ordinaire. Une des caractéristiques d'un grand nombre de réactions de combinaison avec l'oxygène est le dégagement de chaleur et l'émission de lumière. Ces processus portent le nom de *combustion*.

La combustion dans l'oxygène pur s'effectue d'une façon beaucoup plus énergique que dans l'air. Bien que la quantité de chaleur dégagée soit alors la même que lors d'une combustion dans l'air, le processus étant plus rapide et la chaleur dégagée n'étant pas utilisée pour échauffer l'azote de l'air, la température pouvant être atteinte par une combustion dans l'oxygène est plus élevée que dans l'air.

Le rôle que joue l'oxygène dans la nature est extrêmement important. L'un des processus essentiels de toute vie — la respiration, fait intervenir l'oxygène. Un autre processus, celui de la putréfaction des organismes morts qui fait intervenir l'oxygène revêt lui aussi une grande importance; dans ces processus des substances organiques complexes se transforment en des substances plus simples (en défi-

nitive en $CO_2$, eau et azote); ces dernières sont remises en circulation dans le cycle de la nature.

L'oxygène trouve des applications nombreuses et variées. On l'utilise pour intensifier les processus chimiques dans les productions industrielles telles que la production des acides sulfurique et nitrique, la sidérurgie (hauts fourneaux). L'oxygène permet d'obtenir des températures élevées par combustion de gaz combustibles dans des brûleurs spéciaux. L'oxygène est recommandé par la médecine en cas de respiration difficile.

Les mélanges d'oxygène liquide avec du charbon pulvérulent, de la farine de bois ou d'autres substances combustibles portent le nom d'oxyliquites. Ces mélanges ont un grand pouvoir détonant et sont mis en œuvre dans les travaux de destruction.

**125. L'ozone.** Lorsqu'on fait éclater des étincelles électriques dans une atmosphère d'oxygène ou d'air, on commence à sentir une odeur spécifique due à la formation d'une nouvelle substance — l'*ozone*. On peut produire de l'ozone à partir d'un oxygène parfaitement sec et pur, par conséquent il n'est constitué que par de l'oxygène, ce qui implique que l'ozone est une variété allotropique de l'oxygène.

La masse moléculaire de l'ozone est égale à 48 et celle de l'oxygène à 16 *; il s'ensuit que la molécule d'ozone comporte trois atomes d'oxygène.

Pour obtenir l'ozone on fait passer des décharges électriques dans de l'oxygène. Les appareils correspondants sont appelés *ozonateurs*.

Dans les conditions ordinaires l'ozone est un gaz; on peut le séparer de l'oxygène par un refroidissement énergique; l'ozone se condense alors en un liquide de couleur bleue qui bout à —111,9 °C.

L'ozone est plus soluble dans l'eau que l'oxygène: à 0 °C 100 volumes d'eau dissolvent 49 volumes d'ozone.

La formation de l'ozone à partir de l'oxygène se traduit par l'équation

$$3O_2 = 2O_3 \qquad -285 \text{ kJ}$$

Il en découle que l'enthalpie standard de formation de l'ozone est positive et égale à 142,5 kJ/mole. Cette équation montre aussi que puisque trois molécules disparaissent pour en former deux nouvelles, l'entropie du système diminue. La variation de l'énergie de Gibbs de cette réaction est positive (163 kJ/mole), et par suite la réaction de transformation de l'oxygène en ozone ne peut se produire spontanément et exige un apport d'énergie. La réaction inverse — la décomposition de l'ozone en oxygène, se produit spontanément puisqu'alors

* Plus exactement ces masses sont respectivement égales à 47,9982 et 15,9994.

l'énergie de Gibbs du système diminue. Autrement dit, l'ozone est une substance instable.

La molécule d'ozone a une configuration d'un triangle isocèle (fig. 111). L'angle au sommet étant peu différent de 120°, on en conclut que l'atome central se trouve dans la molécule dans un état d'hybridation $sp^2$. L'application de la méthode des liaisons de valence permet de donner la description suivante de la formation de la molécule $O_3$.

L'orbitale hybride $sp^2$ de l'atome central qui ne contient qu'un seul électron (fig. 112, à gauche) forme par suite de son recouvrement

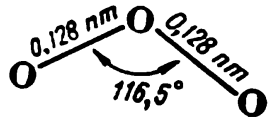



Fig. 111. Schéma de la configuration de la molécule d'ozone.

par l'orbitale $p_x$ de l'un des atomes latéraux une liaison σ. L'orbitale $p_z$ de l'atome central qui ne participe pas à l'hybridation est orientée perpendiculairement au plan de la molécule et contient également un électron célibataire; le recouvrement mutuel de cette orbitale

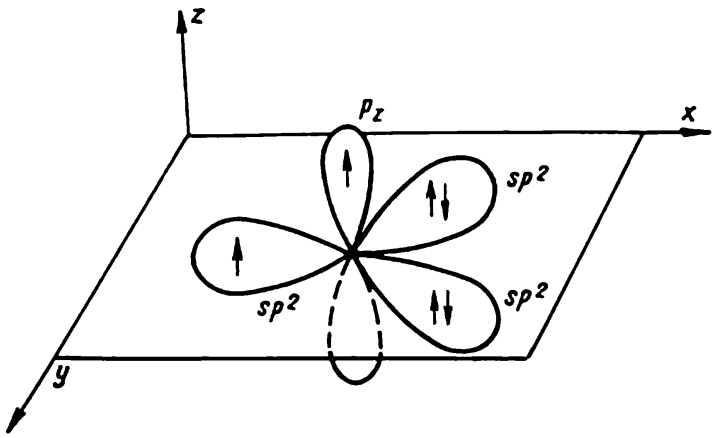
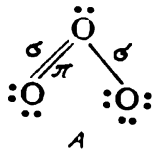


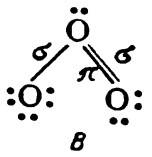

Fig. 112. Représentation schématique des orbitales de l'atome central d'oxygène dans la molécule d'ozone.

et de l'orbitale $p_z$ du même atome latéral, dont la disposition spatiale est analogue, donne lieu à l'établissement d'une liaison π. Enfin l'atome central se comportant comme un donneur d'une paire électronique occupant l'une des orbitales hybrides $sp^2$ (fig. 112, à droite) forme selon le mode donneur-accepteur encore une liaison σ avec l'autre atome latéral. La structure ainsi réalisée est représentée par le schéma de valence *A* sur lequel les points désignent les paires électroniques non partagées, tandis que les liaisons σ et π sont dési-

gnées par les lettres

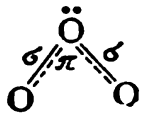


*A*



*B*

Selon le schéma *A* les liaisons de l'atome central avec les deux atomes latéraux ne sont pas équivalentes, l'une de ces liaisons est double et l'autre est une liaison simple. Or, la longueur de ces liaisons étant la même, on en conclut qu'elles doivent être équivalentes. Par suite la configuration de la molécule d'ozone peut être aussi bien décrite par le schéma *B*. Conformément à la méthode de superposition des schémas de valence (voir § 44) on peut inférer que la structure réelle de la molécule d'ozone doit être intermédiaire entre les schémas *A* et *B*, donc conforme au schéma suivant:



Les traits en pointillé indiquent ici qu'il y a délocalisation de la paire des électrons π, autrement dit que cette paire est également partagée entre les trois atomes d'oxygène. Il en résulte que dans la molécule d'ozone la liaison π est polycentrique.

L'étude de la structure de la molécule d'ozone par la méthode des orbitales moléculaires conduit également à la conclusion qu'il se forme bien une orbitale moléculaire liante π à trois centres.

L'ozone est un des plus énergiques oxydants connus. Il oxyde tous les métaux, excepté l'or et les métaux du groupe du platine, ainsi que la majorité des non-métaux. Sous son action les oxydes inférieurs se transforment en oxydes supérieurs et les sulfures en sulfates. Dans la majorité de ces réactions d'oxydation la molécule d'ozone perd un de ses atomes d'oxygène et se transforme en une molécule d'oxygène.

Les solutions d'iodure de potassium libèrent l'iode sous l'action de l'ozone:

$$2KI + H_2O + O_3 = I_2 + 2KOH + O_2$$

Si on porte dans l'air renfermant de l'ozone un filtre humecté par des solutions de KI et d'amidon, il bleuit aussitôt. On utilise cette réaction pour déceler l'ozone.

Etant un puissant oxydant l'ozone détruit les bactéries et peut donc être utilisé pour la désinfection de l'eau et de l'air.

L'ozone est toxique. La teneur d'ozone admissible dans l'air est $10^{-5}$ %. Même à cette concentration son odeur est bien percep-

tible. Dans l'atmosphère terrestre la teneur d'ozone est comprise entre $10^{-7}$ et $10^{-6}$ % ; l'ozone se forme dans l'atmosphère sous l'action des décharges électriques.

## Soufre, sélénium, tellure

**126. Etat naturel du soufre. Obtention du soufre.** A l'état naturel on trouve le soufre aussi bien à l'état libre (soufre natif) qu'à l'état de composés. En U.R.S.S. on trouve des gisements de soufre natif dans le désert de Kara-Koum en Turkménie, en Ouzbékistan et sur les rives de la Volga. On trouve des gisements importants aux U.S.A., en Italie et au Japon.

On connaît un grand nombre de composés naturels du soufre avec les métaux. Certains forment des minerais de valeur, par exemple, la galène PbS, la chalcosine $Cu_2S$, la blende ZnS ; ces minerais sont une source importante de métaux non ferreux.

On trouve également en quantités importantes des sulfates, notamment les sulfates de calcium et de magnésium. Enfin dans les organismes animaux et végétaux on trouve aussi des composés du soufre.

La teneur totale du soufre dans l'écorce terrestre est d'environ 0,1 %.

Le soufre natif contient des substances étrangères ; pour s'en débarrasser on met à profit la liquéfaction facile du soufre. Mais le soufre obtenu par fusion (soufre brut) contient encore beaucoup d'impuretés. Pour sa purification on utilise le procédé de distillation effectué dans des fours de raffinage où le soufre est porté à ébullition. Les vapeurs de soufre parviennent dans une chambre de condensation revêtue de briques. Tant que cette chambre n'est pas réchauffée, le soufre se condense sur les parois à l'état d'une poudre jaune clair (*fleur de soufre*). Lorsque la température de la chambre atteint 120 °C, les vapeurs se condensent à l'état d'un liquide qui s'écoule dans des moules cylindriques. On obtient ainsi le *soufre en canons*.

Une source importante de soufre est la *pyrite* $FeS_2$ ainsi que les minerais polymétalliques renfermant des composés sulfurés du cuivre, du zinc et d'autres métaux non ferreux. On recueille une certaine quantité de soufre des fumées qui se forment lors de la cokéfaction et de la gazéification du charbon.

**127. Propriétés et utilisation du soufre.** Aux pressions usuelles le soufre forme des cristaux friables de couleur jaune qui fondent à 112,8 °C ; leur densité est égale à 2,07 g/cm$^3$. Le soufre est insoluble dans l'eau mais se dissout dans le sulfure de carbone, le benzène et plusieurs autres substances liquides. Lorsqu'on évapore ces liquides, le soufre se sépare sous forme de cristaux jaunes transparents de structure orthorhombique, se présentant comme des octaèdres auxquels manquent certains sommets et arêtes (fig. 113). Cette variété de soufre est la variété *orthorhombique*.

On obtient des cristaux d'une forme différente lorsqu'on refroidit lentement du soufre fondu et que l'on décante la partie du soufre non encore solidifié. Les parois du récipient sont alors recouvertes de l'intérieur de cristaux aciculaires jaune foncé (fig. 114). C'est le soufre *monoclinique*. La densité de cette variété est 1,96 g/cm$^3$; son point de fusion est 119,3 °C; cette variété n'est stable qu'au-dessus de 96 °C. A température plus basse les cristaux de soufre monoclinique deviennent plus clairs et se transforment en octaèdres de soufre orthorhombique.

Les déterminations de la masse moléculaire du soufre par mesure de l'abaissement de la température de congélation de ses solutions dans le benzène ont permis de conclure que la molécule de soufre comporte huit atomes ($S_8$). Les cristaux des variétés orthorhombique

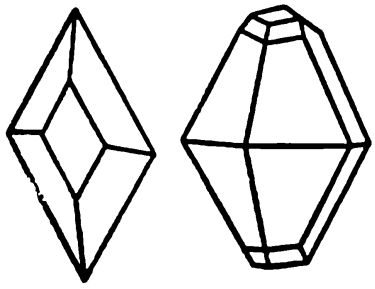


Fig. 113. Cristaux de soufre orthorhombique.

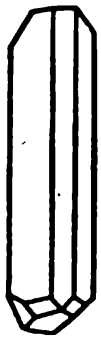


Fig. 114. Cristal de soufre monoclinique.

et monoclinique sont constitués de molécules $S_8$ ayant une configuration annulaire. Les différences des propriétés des variétés cristallines du soufre sont donc déterminées non par un nombre différent d'atomes dans les molécules (comme c'est le cas pour l'oxygène et l'ozone) mais par la différence de leurs structures cristallines.

Lorsqu'on chauffe lentement le soufre jusqu'à son point d'ébullition, on observe les changements suivants. A 112,8 °C le soufre fond en donnant un liquide jaune très fluide. A mesure que la température monte, le liquide prend une teinte rouge foncé, et à 250 °C il devient tellement visqueux que l'on peut retourner le récipient où il se trouve sans qu'il s'en écoule. Au-dessus de 300 °C le liquide redevient fluide mais conserve sa couleur sombre. Enfin à 444,6 °C le soufre commence à bouillir en formant des vapeurs de couleur jaune orangé. Au refroidissement on retrouve le même comportement du liquide.

Ce comportement s'interprète de la façon suivante. Aux températures supérieures à 150-160 °C, les molécules annulaires $S_8$ commencent à se rompre en donnant de longues chaînes d'atomes, ce qui se traduit par une forte augmentation de la viscosité du liquide. A

plus haute température ces chaînes se rompent et la viscosité du soufre diminue de nouveau.

Si on verse le soufre liquide porté à son point d'ébullition en un jet fin dans de l'eau froide, on obtient une masse brune ayant la consistance du caoutchouc que l'on peut étirer en filaments. Cette variété du soufre s'appelle soufre plastique. Au bout de quelques heures ce soufre plastique devient friable, acquiert une couleur jaune et se transforme peu à peu en soufre orthorhombique.

A température croissante le nombre d'atomes dans les molécules de soufre à l'état de vapeur diminue dans l'ordre $S_8 \rightarrow S_6 \rightarrow \rightarrow S_4 \rightarrow S_2 \rightarrow S$. Entre 800 et 1400 °C la vapeur de soufre est constituée pour l'essentiel de molécules $S_2$ et au-dessus de 1700 °C, d'atomes.

Le soufre est un élément typiquement non métallique. Il se combine directement avec de nombreux métaux (par exemple, le cuivre, le fer, le zinc) en dégageant une grande quantité de chaleur. Il se combine aussi avec la plupart des non-métaux, mais beaucoup moins facilement qu'avec les métaux.

Le soufre trouve de nombreuses applications. On l'utilise dans l'industrie du caoutchouc pour produire du caoutchouc vulcanisé; pour cela on soumet un mélange de caoutchouc et de soufre à un chauffage à une température déterminée; cette opération porte le nom de *vulcanisation* (voir § 177). Un caoutchouc chargé d'une grande quantité de soufre est appelé *ébonite*; l'ébonite est un excellent isolant électrique.

La fleur de soufre est utilisée comme pesticide. Le soufre sert également à la fabrication des allumettes, de l'outremer (colorant), du sulfure de carbone, ainsi que d'autres substances. Les pays disposant de gisements de soufre l'utilisent pour la fabrication de l'acide sulfurique.

**128. L'hydrogène sulfuré et les sulfures.** A haute température le soufre se combine à l'hydrogène en donnant l'hydrogène sulfuré ou sulfure d'hydrogène.

Dans la pratique on l'obtient en faisant agir des acides dilués sur des sulfures métalliques, le sulfure de fer par exemple

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

L'hydrogène sulfuré est un gaz incolore à odeur d'œuf pourri. Il est un peu plus lourd que l'air, se liquéfie à —60,3 °C et se solidifie à —85,6 °C. L'hydrogène sulfuré brûle à l'air avec une flamme bleuâtre en donnant du bioxyde de soufre et de l'eau:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$$

Si on introduit dans la flamme de l'hydrogène sulfuré un objet quelconque, une tasse de porcelaine par exemple, la température de la flamme s'en trouve abaissée et l'hydrogène sulfuré n'est oxydé qu'à l'état de soufre libre qui se dépose sur l'objet en formant un

dépôt jaune

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$$

L'hydrogène sulfuré s'enflamme aisément et avec l'air il forme un mélange détonant. *L'hydrogène sulfuré est très toxique.* En respirant pendant longtemps un air vicié par l'hydrogène sulfuré, même à faible dose, on risque un empoisonnement grave.

A 20 °C un volume d'eau dissout 2,5 volumes d'hydrogène sulfuré. La solution obtenue porte le nom d'*eau sulfhydrique.* En restant à l'air, surtout à la lumière, cette solution devient trouble par dépôt de soufre. Cette altération résulte de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré par l'oxygène de l'air (voir la réaction précédente). La solution d'hydrogène sulfuré dans l'eau jouit des propriétés d'un acide.

L'hydrogène sulfuré est un biacide faible qui se dissocie par étapes; c'est surtout la première étape qui compte

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad (K_1 = 6 \cdot 10^{-8})$$

puisque la deuxième étape ne se réalise que d'une manière négligeable

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \quad (K_2 = 10^{-14})$$

L'hydrogène sulfuré est un réducteur énergique. Sous l'action d'oxydants puissants il s'oxyde à l'état de bioxyde de soufre ou d'acide sulfurique; le caractère de son oxydation dépend des conditions: de la température, du pH de la solution, de la concentration de l'oxydant. Ainsi, par exemple, sa réaction avec le chlore conduit à la formation d'acide sulfurique:

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$$

A l'état naturel on trouve l'hydrogène sulfuré dans les fumerolles des volcans et dans certaines eaux minérales. Par ailleurs il se forme lors de la putréfaction des protéines animales et végétales ainsi que des déchets alimentaires.

Les sels neutres de l'hydrogène sulfuré sont appelés *sulfures.* On peut les préparer par différents procédés, y compris par combinaison directe du métal avec le soufre. Si on mélange, par exemple, de la limaille de fer avec du soufre en poudre et que l'on chauffe ce mélange en un point, on provoque le déclenchement de la réaction qui se poursuit d'elle-même en dégageant une grande quantité de chaleur:

$$Fe + S = FeS \qquad +100{,}4 \text{ kJ}$$

On peut préparer un grand nombre de sulfures en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur les solutions aqueuses des sels métalliques. Si on fait passer, par exemple, un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution d'un sel de cuivre (II), on voit apparaître un précipité noir de sulfure de cuivre (II)

$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$

ce qui se traduit par l'équation iono-moléculaire suivante:

$$Cu^{2+} + H_2S = CuS\downarrow + 2H^+$$

Il se forme un précipité de CuS, bien que la réaction produit de l'acide, car le sulfure de cuivre est insoluble aussi bien dans l'eau que dans les acides dilués. Mais si on fait réagir l'hydrogène sulfuré avec une solution d'un sel de fer (II), il ne se forme pas de précipité, car FeS (II) insoluble dans l'eau se dissout dans les acides. Cette différence de comportement résulte de ce que le produit de solubilité de CuS est beaucoup plus petit que celui de FeS (voir tableau 19). La question des interactions des sulfures métalliques avec les acides a été examinée au § 91.

Certains sulfures sont solubles dans l'eau, $Na_2S$ et $K_2S$ par exemple. On ne pourra donc les préparer par réaction des sels de ces métaux avec l'hydrogène sulfuré ou avec d'autres sulfures.

En chimie analytique on met à profit les différences de solubilité des sulfures pour procéder à une précipitation successive des métaux d'une solution de leurs sels.

En tant que sels d'un acide très faible les sulfures s'hydrolysent. Par exemple, si on dissout dans l'eau $Na_2S$, il s'hydrolyse presque complètement en donnant un sel acide — l'hydrosulfure de sodium:

$$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaHS + NaOH$$

ou

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

Les objets en argent et en cuivre noircissent s'ils se trouvent en contact avec de l'air ou de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré. Ce noircissement est dû à la formation d'une couche de sulfure d'argent ou de cuivre. L'oxydant est l'oxygène de l'air ou l'oxygène dissous dans l'eau

$$4Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O$$

Si on mélange par agitation une solution d'un sulfure quelconque, le sulfure de sodium par exemple, avec du soufre, ce dernier s'y dissout et après évaporation on obtient un dépôt qui contient en plus du sulfure de sodium des composés riches en soufre, de $Na_2S_2$ jusqu'à $Na_2S_5$. Ces composés sont appelés *polysulfures*.

On trouve parmi les sulfures de nombreux composés à composition variable ou non stœchiométrique. Par exemple, le sulfure de fer (II) peut avoir une composition comprise entre $FeS_{1,01}$ et $FeS_{1,14}$.

Les sulfures naturels sont les constituants essentiels des minerais des métaux rares et non ferreux et sont largement utilisés en métallurgie. Certains de ces sulfures sont également utilisés pour la fabrication de l'acide sulfurique. On utilise à cette même fin la pyrite $FeS_2$ qui est un polysulfure naturel (cf. §§ 126 et 129). Les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux trouvent des applications

dans l'industrie chimique et l'industrie légère. Ainsi $Na_2S$, CaS et BaS sont utilisés dans l'industrie du cuir pour débarrasser les peaux de leurs poils. Les sulfures des métaux alcalino-terreux, de zinc et de cadmium sont des luminophores (cf. § 214). Certains sulfures sont des semiconducteurs et sont utilisés en électronique.

**129. Le bioxyde de soufre. L'acide sulfureux.** Le *bioxyde de soufre* ou anhydride sulfureux $SO_2$ se forme par combustion du soufre à l'air ou dans l'oxygène. Il apparaît également dans la calcination à l'air des sulfures métalliques, telle la pyrite

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Cette réaction constitue la base de la production industrielle de $SO_2$ (voir § 131 pour les autres procédés industriels de production de $SO_2$).

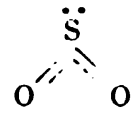
Le bioxyde de soufre est un gaz incolore ayant une odeur de soufre brûlant. Il se condense facilement à l'état d'un liquide incolore qui bout à —10,0 °C. La vaporisation de $SO_2$ liquide s'accompagne d'un fort abaissement de température (jusqu'à —50,°C).

Le bioxyde de soufre est soluble dans l'eau (à 20 °C près de 40 volumes de $SO_2$ dans 1 volume d'eau); lors de la dissolution le $SO_2$ réagit partiellement avec l'eau pour donner de l'acide sulfureux

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

Le bioxyde de soufre est donc l'anhydride de l'acide sulfureux. Lorsque la température s'élève, la solubilité de $SO_2$, diminue et l'équilibre se déplace à gauche et peu à peu tout le bioxyde de soufre se dégage de la solution.

La molécule $SO_2$ a une structure analogue à celle de l'ozone. Les noyaux des atomes forment un triangle isocèle




Tout comme l'atome central d'oxygène dans la molécule d'ozone, l'atome de soufre se trouve dans un état d'hybridation $sp^2$ et l'angle $\widehat{OSO}$ est voisin de 120°. L'orbitale $p_z$ de l'atome de soufre, qui est perpendiculaire au plan de la molécule, ne participe pas à l'hybridation. Cette orbitale assure avec les orbitales $p_z$ des atomes d'oxygène une liaison $\pi$ à trois centres. La paire électronique qui implique cette liaison est partagée entre les trois atomes de la molécule.

On utilise le bioxyde de soufre pour la production de l'acide sulfurique et (en quantités bien plus petites) pour le blanchiment de la paille, de la laine, de la soie et enfin en qualité de désinfectant (pour la destruction de la moisissure dans les caves, les tonneaux, les cuves à fermentation).

L'*acide sulfureux* $H_2SO_3$ est un composé fort instable. Cet acide n'est connu qu'à l'état de solution aqueuse. Toute tentative de le séparer conduit à sa décomposition en $SO_2$ et $H_2O$. Ainsi, par exemple, par action de l'acide sulfurique concentré sur le sulfite de sodium, on obtient non pas l'acide sulfureux, mais un dégagement de $SO_2$

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

Il faut préserver les solutions d'acide sulfureux du contact de l'air puisque autrement, absorbant l'oxygène de l'air, l'acide sulfureux s'oxyde lentement en acide sulfurique

$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$$

L'acide sulfureux est un bon réducteur. Par exemple, les halogènes libres sont réduits par cet acide à l'état d'halogénures

$$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$$

Cependant, dans ses interactions avec des réducteurs énergiques, l'acide sulfureux se comporte en oxydant. Ainsi son interaction avec l'hydrogène sulfuré s'effectue principalement suivant l'équation

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S\downarrow + 3H_2O$$

$$\begin{array}{l|l} 1 & \overset{+IV}{S} + 4e^- = S^0 \\ 2 & \overset{-II}{S} = S^0 + 2e^- \end{array}$$

Etant un acide bibasique ($K_1 \approx 2\cdot10^{-2}$, $K_2 \approx 6{,}3\cdot10^{-8}$), l'acide sulfureux forme deux séries de sels. Ses sels neutres sont appelés *sulfites* et ses sels acides *bisulfites*.

De même que l'acide sulfureux, les sulfites et les bisulfites sont des réducteurs. Leur oxydation donne des sels de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on soumet à la calcination les sulfites des métaux actifs, ils se décomposent avec formation de sulfures et de sulfates (réaction d'auto-oxydation-d'autoréduction) :

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$$

$$\begin{array}{l|l} 3 & \overset{+IV}{S} = \overset{+VI}{S} + 2e^- \\ 1 & \overset{+IV}{S} + 6e^- = \overset{-II}{S} \end{array}$$

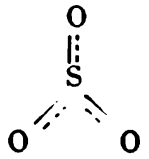
Les sulfites de potassium et de sodium sont utilisés pour le blanchiment de certains matériaux, pour la teinture des tissus et en photographie. Les solutions de $Ca(HSO_3)_2$ (ce sel n'existe qu'en solution) sont utilisées dans la transformation du bois en cellulose à sulfite qui sert à fabriquer le papier.

**130. Le trioxyde de soufre. L'acide sulfurique.** Le bioxyde de soufre est capable de fixer l'oxygène et de se transformer ainsi en *trioxyde de soufre*. Dans les conditions ordinaires cette réaction s'ef-

fectue très lentement, mais par élévation de température en présence de catalyseurs elle évolue beaucoup plus rapidement.

Le trioxyde de soufre est un liquide incolore, très fluide, d'une densité de 1,92 g/cm$^3$; il bout à 44,7 °C et cristallise à 16,8 °C. Lorsqu'il est stocké, surtout dans une atmosphère humide, le trioxyde de soufre se transforme en cristaux soyeux de grande longueur.

Les molécules $SO_3$ libres (à l'état gazeux) présentent la configuration d'un triangle équilatéral au centre duquel se trouve l'atome de soufre et aux sommets sont répartis les atomes d'oxygène. Comme dans la molécule $SO_2$, l'atome de soufre se trouve dans l'état d'hybridation $sp^2$; ainsi les noyaux des quatre atomes de la molécule $SO_3$ se trouvent dans un même plan, les angles de valence OSO étant égaux à 120°:

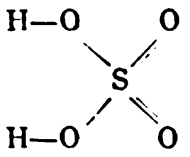


Dans la molécule $SO_3$ l'atome de soufre est lié aux atomes d'oxygène par trois liaisons σ bicentrées et par une liaison π tétracentrée (comparer à la structure de la molécule $SO_2$, § 129). De plus, la mise en œuvre des paires électroniques 2*p* non partagées des atomes d'oxygène et des orbitales 3*d* libres de l'atome de soufre peut conduire à la formation de liaisons covalentes supplémentaires, comme c'est le cas dans la molécule $Cl_2$ (§ 118).

Le trioxyde de soufre est l'anhydride de l'acide sulfurique; cet acide se forme par réaction de $SO_3$ avec l'eau:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \qquad +88 \text{ kJ}$$

La formule développée de l'acide sulfurique s'écrit



A l'état anhydre $H_2SO_4$ est un liquide huileux incolore qui cristallise à 10,3 °C.

Lorsqu'on chauffe l'acide sulfurique anhydre, il se décompose en libérant $SO_3$ qui s'échappe. Cette décomposition se poursuit jusqu'à obtention d'une solution azéotrope, qui correspond à une teneur de 98,3 % (en masse) de $H_2SO_4$ et de 1,7 % (en masse) d'eau. Cette solution bout et distille sans que sa composition varie à 338,8 °C. On arrive également à la solution azéotrope par distillation de l'acide sulfurique dilué. Dans ce dernier cas la solution perd surtout de l'eau jusqu'à ce que la teneur en $H_2SO_4$ atteigne 98,3 % (en masse).

La dissolution de l'acide sulfurique dans l'eau s'accompagne de la formation d'hydrates et d'un important dégagement de chaleur.

Il est donc recommandé de mélanger avec précaution l'acide sulfurique et l'eau. Afin d'éviter les projections de la couche superficielle surchauffée de la solution, on doit verser par petites portions l'acide sulfurique (dont la densité est la plus grande) dans l'eau; en aucun cas on ne doit verser l'eau dans l'acide sulfurique.

Comme l'acide sulfurique absorbe énergiquement la vapeur d'eau, on l'utilise souvent pour assécher les gaz. C'est son aptitude à absorber l'eau qui explique la carbonisation de nombreuses substances organiques, surtout des hydrocarbures (cellulose, sucre, etc.) lorsqu'ils sont en contact avec l'acide sulfurique concentré. Dans la composition des hydrocarbures, l'hydrogène et l'oxygène se trouvent dans le même rapport que dans l'eau. L'acide sulfurique s'approprie l'hydrogène et l'oxygène dans le rapport requis pour former l'eau, laissant un résidu de carbone.

L'acide sulfurique concentré, surtout chaud, est un oxydant énergique. Il oxyde HI et HBr (mais pas HCl) jusqu'à l'état d'halogènes libres, le carbone jusqu'à $CO_2$, le soufre jusqu'à $SO_2$. Ces différentes réactions s'expriment par les équations

$$8HI + H_2SO_4 = 4I_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

$$2HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$C + 2H_2SO_4 = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$S + 2H_2SO_4 = 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$

L'interaction de l'acide sulfurique avec les métaux s'effectue différemment suivant sa concentration. A l'aide de son ion hydrogène, l'acide sulfurique dilué assure l'oxydation, aussi ne réagit-il qu'avec les métaux qui dans la série de potentiels se trouvent avant l'hydrogène, par exemple:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

Le plomb, lui, ne se dissout pas dans l'acide dilué étant donné que le sel $PbSO_4$ est insoluble.

L'acide sulfurique concentré se comporte en oxydant grâce au soufre (VI). Il oxyde les métaux qui dans la série de potentiels se trouvent avant l'argent (y compris l'argent); suivant l'activité du métal et les conditions (concentration de l'acide, température) on obtient différents produits de sa réduction. Lorsque l'acide réagit avec des métaux peu actifs, le cuivre par exemple, il est réduit en $SO_2$:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Réagissant avec des métaux plus actifs, la réduction de l'acide peut donner soit $SO_2$, soit du soufre libre, soit de l'hydrogène sulfuré. Ainsi, par exemple, la réaction avec le zinc peut évoluer suivant

l'une des équations suivantes:

$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$
$$3Zn + 4H_2SO_4 = 3ZnSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$$
$$4Zn + 5H_2SO_4 = 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

L'action de l'acide sulfurique sur le fer est décrite au § 242.

L'acide sulfurique est un biacide fort. A la première étape, dans le cas de solutions de concentration modérée, l'acide se dissocie complètement:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$

La deuxième étape de la dissociation

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

est incomplète; la constante de dissociation exprimée en fonction de l'activité des ions est $K_2 = 10^{-2}$.

Etant bibasique, l'acide sulfurique forme deux séries de sels: les sels neutres et les sels acides. Les sels neutres sont appelés *sulfates* et les sels acides — *bisulfates* (ou *hydrosulfates*).

La plupart des sels de l'acide sulfurique sont assez solubles dans l'eau. Sont pratiquement insolubles les sulfates de baryum $BaSO_4$, de strontium $SrSO_4$, de plomb $PbSO_4$. Le sulfate de calcium $CaSO_4$ est peu soluble. Les produits de solubilité sont: pour $BaSO_4$ $1{,}1 \cdot 10^{-10}$, pour $SrSO_4$ $3{,}2 \cdot 10^{-7}$, pour $PbSO_4$ $1{,}6 \cdot 10^{-8}$, pour $CaSO_4$ $1{,}3 \cdot 10^{-4}$.

Le sulfate de baryum est insoluble non seulement dans l'eau mais aussi dans les acides dilués. Aussi l'apparition d'un précipité blanc insoluble dans les acides accompagnant l'interaction d'une solution avec un sel de baryum témoigne de la présence d'ions $SO_4^{2-}$ dans cette solution:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$$

Aussi les sels du baryum solubles servent de réactif caractéristique de l'ion sulfate.

Les principaux sels de l'acide sulfurique sont les suivants.

*Sulfate de sodium* $Na_2SO_4$. Ce sulfate cristallise à partir de solutions aqueuses avec dix molécules d'eau ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) et on le désigne sous le nom de *sel de Glauber*, médecin et chimiste allemand, qui a été le premier à l'obtenir par action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium. Le sel anhydre est utilisé dans la fabrication du verre.

*Sulfate de potassium* $K_2SO_4$. Cristaux incolores, hautement solubles dans l'eau. Présente l'aptitude à former des sels doubles, notamment des aluns (voir ci-dessous).

*Sulfate de magnésium* $MgSO_4$. Il est contenu dans l'eau de mer. Cristallise à partir des solutions aqueuses sous forme d'hydrate $MgSO_4 \cdot 7H_2O$.

*Sulfate de calcium* $CaSO_4$. On le trouve en grandes quantités à l'état naturel sous forme du *gypse* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Lorsqu'on le chauffe à 150-170 °C, le gypse perd les 3/4 de sa teneur en eau et passe à l'état de *gypse calciné* ou *plâtre* $(2CaSO_4 \cdot H_2O)$. Mélangé à l'eau le plâtre fait rapidement prise en reformant $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Il est de ce fait utilisé pour la préparation de moules, la reproduction de sculptures, ainsi que pour le revêtement des murs. En chirurgie on utilise des bandages plâtrés pour l'immobilisation des membres fracturés.

Le sulfate de calcium anhydre est désigné sous le nom d'*anhydrite*.

*Vitriols.* On appelle ainsi les sulfates de cuivre, de fer, de zinc et de quelques autres métaux contenant l'eau de cristallisation.

Le *vitriol bleu* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se présente sous forme de cristaux bleus. On l'utilise pour produire des revêtements électrolytiques en cuivre, pour la fabrication de couleurs minérales, ainsi qu'en qualité de matière première pour la fabrication d'autres composés du cuivre. En agriculture les solutions diluées de vitriol bleu servent au traitement des plantes, des blés avant leur ensemencement, pour la destruction des moisissures.

Le *vitriol vert* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, voir § 242.

*Les aluns.* Si on ajoute à une solution de sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ une solution de sulfate de potassium $K_2SO_4$ et que l'on laisse reposer le mélange, il s'y forme des cristaux incolores d'aspect attrayant répondant aux formules $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ ou $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Ce sont les *aluns de potassium* — sels doubles de l'acide sulfurique et des métaux potassium et aluminium *.

Les sels doubles n'existent qu'à l'état solide. Les solutions aqueuses de l'alun de potassium renferment les ions $K^+$, $Al^{3+}$ et $SO_4^{2-}$.

Dans les aluns, à la place de l'aluminium, peuvent figurer d'autres métaux trivalents (fer, chrome) et à la place du potassium, le sodium ou l'ammonium. Par exemple, l'alun de chrome et de potassium a pour formule $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

**Acide pyrosulfurique. Oléum.** Les solutions du trioxyde de soufre dans l'acide sulfurique sont désignées sous le nom d'*oléum*. On les utilise largement dans l'industrie, par exemple pour le raffinage des produits pétroliers, dans la fabrication de certains colorants et explosifs.

Dans l'oléum une partie des molécules $SO_3$ s'unissent à l'acide sulfurique; il se forme alors de l'*acide pyrosulfurique* $H_2S_2O_7$:

$$SO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2S_2O_7$$

Lorsqu'on refroidit l'oléum, l'acide pyrosulfurique se sépare sous forme de cristaux incolores.

Les sels de l'acide pyrosulfurique, les *pyrosulfates*, s'obtiennent par chauffage des bisulfates. Par exemple

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$$

* Pour les applications des aluns de potassium voir § 218.

A une température supérieure à leur température de fusion, les pyrosulfates se décomposent avec libération de $SO_3$ et se transforment en sulfates:

$$K_2S_2O_7 = SO_3 + K_2SO_4$$

**131. Préparation et application de l'acide sulfurique.** A l'échelle industrielle l'acide sulfurique est obtenu par oxydation du bioxyde de soufre $SO_2$ en trioxyde $SO_3$ que l'on fait ensuite réagir avec l'eau.

Le bioxyde de soufre est produit par différents procédés. Le procédé le plus couramment utilisé consiste à calciner la pyrite jaune en présence d'air (voir § 129). En U.R.S.S. on soumet surtout à la calcination la *pyrite* dite *de flottation*, obtenue par flottation (voir § 192) des minerais de cuivre à faible teneur en cuivre, ou la *pyrite charbonneuse* résultant de l'enrichissement des houilles sulfureuses.

L'oxyde de fer (III) obtenu par calcination des pyrites (« résidu des pyrites ») est extrait des fours et peut être utilisé en sidérurgie; le bioxyde de soufre mélangé à l'oxygène et à l'azote de l'air est filtré et purifié.

Le bioxyde de soufre peut aussi être préparé par combustion du soufre. On obtient alors un gaz ne renfermant pas d'impuretés nocives et sa purification est superflue, ce qui simplifie notablement la fabrication de l'acide sulfurique.

Une source importante de bioxyde de soufre est la récupération des gaz dégagés dans les fours des usines de la métallurgie des métaux non ferreux. L'importance de cette source de $SO_2$ est illustrée par les chiffres suivants: l'extraction de 1 tonne de cuivre libère 7,5 tonnes de $SO_2$ dont la mise en œuvre permet d'obtenir 10 tonnes d'acide sulfurique.

On récupère de grandes quantités de $SO_2$ à partir des fumées produites dans les foyers par combustion des houilles sulfureuses.

Le gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ et l'anhydrite $CaSO_4$ sont également des matières premières pour l'obtention de $SO_2$. Par calcination à 1350-1400 °C ces minéraux se décomposent avec formation de $SO_2$:

$$2CaSO_4 = 2CaO + 2SO_2 + O_2$$

Si on soumet à la calcination un mélange de gypse, d'oxyde de fer (III) $Fe_2O_3$, d'oxyde d'aluminium $Al_2O_3$ et de silice $SiO_2$ pris en proportions convenables, on obtient du ciment et du $SO_2$.

Pour obtenir l'acide sulfurique on oxyde $SO_2$ par deux procédés: le procédé de contact et le procédé de nitration.

Le *procédé de contact* est fondé sur l'union de l'oxygène au bioxyde de soufre lorsque ces gaz sont mis en contact avec un catalyseur. La condition *sine qua non* du succès de l'opération est que les gaz entrant en réaction soient débarrassés des impuretés, car des traces de certaines impuretés (composés d'arsenic, de phosphore, etc.) sont des « poisons » pour le catalyseur.

Le catalyseur utilisé pour l'oxydation de $SO_2$ est l'anhydride de vanadium $V_2O_5$.

Dans le procédé de contact le mélange de bioxyde de soufre et d'air, après avoir été débarrassé des impuretés, passe par un préchauffeur, échauffé par les gaz sortant de la chambre de contact, et pénètre dans la chambre de contact. Au contact du catalyseur $SO_2$ est oxydé en $SO_3$ avec dégagement d'une grande quantité de chaleur:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \qquad +197 \text{ kJ}$$

En augmentant la teneur du mélange en oxygène, on accroît le rendement en $SO_3$, puisque l'équilibre se déplace alors à droite. A 450 °C et en présence d'un excès d'oxygène, le taux de transformation de $SO_2$ en $SO_3$ atteint 95 à 97 %.

Le trioxyde de soufre formé dans la chambre de contact passe à travers un bain d'acide sulfurique à 96-98 % qui, se saturant en $SO_3$, se transforme en oléum.

En Russie, la production d'acide sulfurique par le procédé de contact a été mise en œuvre à l'usine de Tentelev à St-Pétersbourg. Le système de Tentelev, mis au point par les chimistes de l'usine, fut en son temps l'un des plus perfectionnés du monde et a servi de modèle pour la construction des équipements de production dans divers pays, notamment au Japon et aux U.S.A.

*Le procédé de nitration.* La fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact est relativement nouvelle. Avant sa mise en œuvre on préparait l'acide sulfurique exclusivement par le procédé de nitration. Ce procédé consiste à oxyder le bioxyde de soufre par le bioxyde d'azote $NO_2$ en présence d'eau.

Le bioxyde d'azote gazeux réagit avec le bioxyde de soufre selon l'équation

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO$$

Le bioxyde d'azote, après avoir cédé une partie de son oxygène au bioxyde de soufre, se transforme en un autre gaz, l'oxyde d'azote (II) NO. Ce dernier réagit avec l'oxygène de l'air pour reformer le bioxyde d'azote

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

qui sert à oxyder de nouvelles quantités de $SO_2$.

Ainsi, l'oxyde d'azote joue dans la fabrication de l'acide sulfurique le rôle de catalyseur accélérant l'oxydation du bioxyde de soufre.

L'industrie produit plusieurs sortes d'acide sulfurique qui se distinguent les unes des autres par la concentration et la teneur en impuretés. La majeure partie de l'acide produit a une concentration comprise entre 91 et 94 % et une densité de 1,825 à 1,84 g/cm$^3$.

L'acide sulfurique est un des principaux produits de l'industrie chimique principale; celle-ci s'occupe de la production d'acides, d'alcalis, de sels, d'engrais chimiques et de chlore. Le principal consommateur de l'acide sulfurique est l'industrie des engrais chimiques. Il sert également à la préparation d'autres acides, à la synthèse organique, à la production d'explosifs, au raffinage du pétrole, des produits pétroliers et des produits de l'industrie chimique de

coke (benzène, toluène), à la fabrication de peintures, au décapage des métaux ferreux (décalaminage).

Avant la révolution d'Octobre, la production d'acide sulfurique était en Russie très petite devant celle d'autres pays. En 1913, la production totale ne dépassait pas 145 mille tonnes.

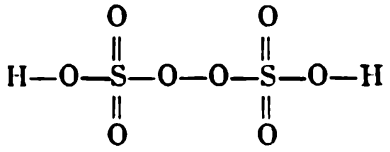
Après la révolution, les anciennes usines ont été reconstruites. Une base de matières premières pour l'industrie de l'acide sulfurique fut constituée et de nouvelles usines furent construites. La production d'acide sulfurique augmentait rapidement

| Années | Milliers de tonnes |
|---|---|
| 1940 | 1 587 |
| 1964 | 7 647 |
| 1977 | 21 100 |

**132. Acide persulfurique.** Lorsqu'on électrolyse une solution à 50 % d'acide sulfurique, à la cathode se déchargent les ions hydrogène et à l'anode les ions $HSO_4^-$. Ces derniers, après avoir perdu leurs charges, se combinent par paires et donnent des molécules de l'*acide persulfurique* $H_2S_2O_8$:

$$2HSO_4^- = H_2S_2O_8 + 2e^-$$

L'acide persulfurique est un composé qui dérive de l'eau oxygénée et qui apparaît comme un produit intermédiaire dans la production électrolytique de l'eau oxygénée (cf. § 117). Sa structure se laisse représenter par la formule plane développée:



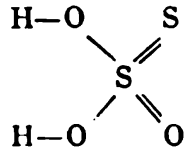
Tout comme dans l'eau oxygénée, les deux atomes d'oxygène sont liés entre eux par une liaison covalente, constituant ainsi la «chaînette » caractéristique des peroxydes. Les acides de ce type sont appelés *peracides*; en plus des peracides du soufre, on en connaît pour d'autres éléments. Des recherches approfondies sur les peracides ont été entreprises par le chimiste russe L. V. Pissarjevsky, dont la contribution à cette question a été des plus importantes.

Tous les peracides sont, tout comme les peroxydes, des oxydants énergiques.

Les sels de l'acide persulfurique, appelés *persulfates*, sont utilisés pour le blanchiment et dans la pratique du laboratoire en qualité d'oxydants.

**133. Acide thiosulfurique.** Lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse de sulfite de sodium $Na_2SO_3$ avec du soufre et qu'ensuite

on la débarrasse par filtrage de l'excès de soufre, au refroidissement on voit apparaître dans la solution des cristaux transparents et incolores d'une nouvelle substance dont la composition répond à la formule $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Cette substance est le sel de sodium de l'*acide thiosulfurique* $H_2S_2O_3$ *. La formule plane développée en est



C'est un acide instable qui se décompose dès la température ordinaire. Ses sels, les *thiosulfates*, sont notablement plus stables. Le sel qui trouve le plus d'application est le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, improprement appelé « hyposulfite ».

Lorsque à une solution de thiosulfate de sodium on ajoute un acide quelconque, de l'acide chlorhydrique par exemple, on voit le liquide devenir trouble par libération de soufre élémentaire et on sent l'odeur caractéristique du gaz sulfureux.

On peut présumer qu'il se forme d'abord de l'acide thiosulfurique

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = H_2S_2O_3 + 2NaCl$$

qui se décompose ensuite suivant l'équation

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2\uparrow + S\downarrow$$

L'étude des propriétés du thiosulfate de sodium a permis de conclure que les atomes de soufre qui entrent dans sa composition ont des degrés d'oxydation différents: l'un a un degré d'oxydation égal à +4 et l'autre égal à 0.

Le thiosulfate de sodium est un réducteur. Le chlore, le brome et tous les autres oxydants énergiques l'oxydent à l'état d'acide sulfurique ou de l'un de ses sels. Par exemple:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 2NaCl + 6HCl$$

Si on fait agir sur le thiosulfate de sodium un oxydant moins énergique, la réaction s'effectue différemment. Par exemple, sous l'action de l'iode le thiosulfate de sodium est oxydé à l'état d'un sel d'*acide tétrathionique* $H_2S_4O_6$:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Cette réaction constitue la base d'un procédé d'analyse chimique quantitative (l'iodométrie) permettant de titrer la teneur de certains oxydants et réducteurs.

* On désigne par *thioacides* les substances que l'on peut considérer comme dérivant d'oxyacides par substitution de la totalité ou d'une partie seulement des atomes d'oxygène par des atomes de soufre. Les sels correspondants sont les *thiosels*. On peut considérer notamment l'acide thiosulfurique comme de l'acide sulfurique où un atome d'oxygène aurait été remplacé par un atome de soufre; c'est pour cela que $H_2S_2O_3$ est désigné sous le nom d'acide thiosulfurique.

L'acide tétrathionique $H_2S_4O_6$ appartient au groupe des acides *polythioniques* qui sont des biacides de formule générale $H_2S_xO_6$, $x$ pouvant prendre toute valeur comprise entre 2 et 6 sinon plus. Ces acides sont instables et n'existent qu'en solutions aqueuses. Les sels correspondants, les *polythionates*, sont plus stables; certains ont été obtenus sous forme cristalline.

Le thiosulfate de sodium est utilisé en photographie comme fixateur (voir § 201), dans l'industrie textile pour éliminer l'excès de chlore après blanchiment des tissus, ainsi qu'en médecine et pour les besoins vétérinaires.

**134. Composés halogénés du soufre.** Lorsqu'on fait barboter un courant de chlore dans un bain de soufre fondu, on obtient du chlorure de soufre (I) qui est un liquide qui bout à 137 °C. La masse moléculaire de cette substance, déterminée par mesure de la densité de ses valeurs, correspond à la formule $S_2Cl_2$.

Le chlorure de soufre (I) dissout jusqu'à 66 % (en masse) de soufre. Sous l'action de l'eau, $S_2Cl_2$ se décompose en donnant du bioxyde de soufre, de l'hydrogène chloré et de l'hydrogène sulfuré

$$S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + H_2S + 2HCl$$

Le chlorure de soufre (I) est utilisé pour la vulcanisation du caoutchouc.

On connaît encore deux autres composés chlorés du soufre ($SCl_2$ et $SCl_4$) qui n'ont cependant pas trouvé d'application. Avec le fluor, le soufre réagit pour donner le fluorure de soufre (VI) $SF_6$ qui est gazeux; avec le brome il se forme le bromure de soufre (I) $S_2Br_2$.

**135. Sélénium. Tellure.** Il n'existe que peu de sélénium dans l'écorce terrestre (0,00006 % en masse). A l'état de composés on le trouve sous forme d'impuretés dans les composés naturels du soufre avec les métaux (PbS, $FeS_2$, etc.). Aussi recueille-t-on le sélénium en traitant les déchets de la fabrication de l'acide sulfurique, du raffinage électrolytique du cuivre et de certains autres processus technologiques.

Le tellure appartient au nombre des éléments rares, sa teneur dans l'écorce terrestre ne s'élevant qu'à 0,000001 % (en masse).

A l'état libre le sélénium présente tout comme le soufre plusieurs variétés allotropiques dont les plus connues sont le *sélénium amorphe* qui est une poudre rouge-brun et le *sélénium gris* qui forme des cristaux friables à éclat métallique.

Le tellure se présente lui aussi, d'une part, sous forme d'une variété amorphe et, d'autre part, sous forme de cristaux gris clair à éclat métallique.

Le sélénium est un corps à propriétés typiquement semiconductrices (cf. § 190). Une de ses propriétés les plus marquantes est que sa conductibilité s'accroît par éclairement. A la frontière du sélénium avec un conducteur métallique apparaît ce que l'on appelle une *couche d'arrêt* qui est une partie du circuit où le courant ne peut passer que dans un seul sens. Aussi met-on à profit cette propriété du sélénium pour fabriquer des redresseurs et des photoéléments à couche d'arrêt. Le tellure est lui aussi un semiconducteur, mais ses applications en tant que tel sont plus limitées. Les séléniures et

tellurures de certains métaux présentent également des propriétés semiconductrices et sont utilisés en électronique. On additionne de petites quantités de tellure au plomb pour améliorer ses propriétés mécaniques.

L'hydrogène sélénié $H_2Se$ et l'hydrogène telluré $H_2Te$ sont des gaz incolores d'une odeur infecte. Les solutions aqueuses de ces gaz sont des acides dont les constantes de dissociation sont plus grandes que celles de l'acide sulfhydrique.

Les propriétés chimiques de $H_2Se$ et $H_2Te$ ressemblent fortement à celles de $H_2S$. Comme ce dernier, ils sont doués de propriétés réductrices. Au chauffage ces deux composés se décomposent; $H_2Te$ est dans ces conditions moins stable que $H_2Se$. Comme dans le cas des halogénures d'hydrogène, la stabilité des molécules décroît dans l'ordre $H_2O \rightarrow H_2S \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2Te$. Les sels de l'hydrogène sélénié et de l'hydrogène telluré appelés *séléniures* et *tellurures* sont analogues aux sulfures quant à leurs solubilités dans l'eau et dans les acides. En faisant agir un acide fort sur les séléniures et les tellurures on peut obtenir $H_2Se$ et $H_2Te$.

Lorsqu'on fait brûler le sélénium et le tellure dans l'air ou dans l'oxygène, on obtient les bioxydes $SeO_2$ et $TeO_2$ qui sont des corps solides dans les conditions normales; ces bioxydes sont les anhydrides des acides *sélénieux* $H_2SeO_3$ et *tellureux* $H_2TeO_3$. A la différence du bioxyde de soufre, $SeO_2$ et $TeO_2$ manifestent surtout des propriétés oxydantes et se laissent aisément réduire à l'état de sélénium et de tellure libres. Par exemple

$$SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Se\downarrow$$

Sous l'action d'oxydants puissants, les bioxydes de sélénium et de tellure peuvent être transformés respectivement en acide sélénique $H_2SeO_4$ et en acide tellurique $H_2TeO_4$.

L'*acide sélénique* $H_2SeO_4$ est un acide fort. Tout comme l'acide sulfurique cet acide est faiblement volatil, se combine énergiquement à l'eau, carbonise les substances organiques et possède des propriétés oxydantes marquées. Les sels de cet acide — les *sélénates*, ressemblent beaucoup aux sulfates. Les sélénates de baryum et de plomb sont insolubles comme les sulfates correspondants.

L'*acide tellurique* $H_2TeO_4$ est, à la différence des acides sulfurique et sélénique, un acide faible. De ses solutions il se dépose sous forme de cristaux d'acide orthotellurique de composition $H_6TeO_6$. C'est un acide hexabasique qui forme différents sels dont l'orthotellurate d'argent $Ag_6TeO_6$. Au chauffage cet acide perd deux molécules d'eau et se transforme en biacide $H_2TeO_4$.

*Tous les composés du sélénium et du tellure sont toxiques.*

CHAPITRE XIV

# LE SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU CINQUIÈME GROUPE

On trouve dans le sous-groupe principal du cinquième groupe du système périodique les éléments suivants: *azote*, *phosphore*, *arsenic*, *antimoine et bismuth.*

Dans la couche périphérique des atomes de tous ces éléments, on trouve cinq électrons et ces éléments sont considérés essentiellement comme non-métaux. Mais leur aptitude à s'associer des électrons supplémentaires est beaucoup plus faible que dans le cas des éléments correspondants des groupes VI et VII. Grâce à la présence de cinq électrons périphériques, le degré d'oxydation positif supérieur de ces éléments est égal à +5 et le degré d'oxydation négatif le plus fort est égal à —3. Etant donné une électronégativité relativement plus petite, la liaison de ces éléments avec l'hydrogène est moins polaire que celle que forment les éléments des groupes VI et VII avec l'hydro-

*Tableau 30*

**Propriétés des éléments du sous-groupe de l'azote**

| | Azote | Phosphore | Arsenic | Antimoine | Bismuth |
|---|---|---|---|---|---|
| Configuration de la couche électronique externe de l'atome | $2s^2 2p^3$ | $3s^2 3p^3$ | $4s^2 4p^3$ | $5s^2 5p^3$ | $6s^2 6p^3$ |
| Energie d'ionisation de l'atome, eV | 14,53 | 10,49 | 9,82 | 8,64 | 7,3 |
| Electronégativité relative | 3,07 | 2,2 | 2,1 | 1,8 | 1,7 |
| Rayon atomique, nm | 0,071 | 0,13 | 0,148 | 0,161 | 0,182 |
| Température de fusion, °C | —210,0 | 44,1 * | ** | 630,5 | 271,3 |
| Température d'ébullition, °C | —195,8 | 257 | ** | 1634 | 1550 |
| Densité, g/cm³ | 0,81 3* | 1,83 * | 5,72 4* | 6,68 | 9,80 |

* Phosphore blanc
** Sublimé à 615 °C
3* Liquide à —196 °C
4* Arsenic gris

gène. Par suite, les composés hydrogénés de ces éléments se trouvant en solutions aqueuses ne libèrent pas d'ions hydrogène et ne possèdent donc pas de propriétés acides.

Les propriétés physiques et chimiques des éléments du sous-groupe de l'azote varient avec le numéro atomique, comme ce fut le cas pour les groupes que nous avons déjà étudiés. Cependant, comme les propriétés non métalliques de l'azote sont moins prononcées que celles de l'oxygène, et *a fortiori* que celles du fluor, l'atténuation de ces propriétés, chaque fois que l'on passe d'un élément au suivant, fait apparaître des propriétés métalliques toujours plus notables. Ces propriétés se manifestent déjà chez l'arsenic; l'antimoine a autant de caractéristiques non métalliques que métalliques et chez le bismuth les propriétés métalliques prédominent.

Les principales propriétés de ces éléments sont données dans le tableau 30.

## L'azote

**136. Etat naturel de l'azote. Préparation et propriétés de l'azote.** A l'état naturel la majeure partie de l'azote se trouve à l'état libre. L'azote libre est le principal constituant de l'air, qui en renferme 78,2 % (en volume). Les composés non organiques de l'azote ne se rencontrent jamais en grandes quantités à l'état naturel, exception faite du salpêtre sodique $NaNO_3$ dont on trouve des couches puissantes sur les bords de l'océan Pacifique au Chili. Dans le sol l'azote ne se trouve qu'en petites quantités, principalement sous forme de sels de l'acide nitrique. L'azote fait partie des composés organiques complexes, les protéines, qui existent dans tous les organismes vivants. Les transformations que subissent les protéines dans les cellules des organismes végétaux et animaux constituent la base de leur activité vitale. *Sans protéines il n'y a pas de vie* et comme l'azote est un constituant nécessaire des protéines, on connaît le rôle important qu'il joue dans la nature vivante.

La teneur totale de l'azote dans l'écorce terrestre (en y incluant l'hydrosphère et l'atmosphère) est égale à 0,04 % (en masse).

L'extraction de l'azote de l'air se ramène essentiellement à sa séparation d'avec l'oxygène. A l'échelle industrielle cela se réalise par vaporisation de l'air liquide dans des appareils spéciaux.

Dans les laboratoires on utilise généralement l'azote qui est livré à l'état comprimé dans des ballons d'acier ou l'azote liquide contenu dans des vases Dewar. On peut préparer de l'azote par décomposition de certains composés, tel le nitrite d'ammonium $NH_4NO_2$, qui libère de l'azote lorsqu'on le chauffe modérément:

$$NH_4NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O$$

Dans la molécule d'azote $N_2$ les atomes sont liés entre eux par une triple liaison. Son énergie de dissociation est très grande (946 kJ/mo-

le), aussi la dissociation thermique des molécules $N_2$ ne devient notable qu'à très haute température (à 3000 °C près de 0,1 % seulement des molécules sont dissociées).

L'azote est un gaz incolore, inodore et fort peu soluble dans l'eau. Il est un peu plus léger que l'air: la masse d'un litre d'azote est de 1,25 g.

L'azote moléculaire est une substance chimiquement peu active. A la température ordinaire, il ne réagit qu'avec le lithium. La faible activité chimique de l'azote tient à la grande stabilité de ses molécules, ce qui exige une grande énergie d'activation des réactions auxquelles participe l'azote. Cependant, par élévation de température, on arrive à le faire réagir avec de nombreux métaux: le magnésium, le calcium, le titane. L'azote se combine à l'hydrogène à haute température sous pression élevée et en présence de catalyseurs. Sa réaction avec l'oxygène ne commence que vers 3000 à 4000 °C.

Si on place des animaux dans une atmosphère d'azote ils périssent, non parce que l'azote serait toxique, mais par manque d'oxygène.

L'azote est surtout utilisé comme matière première pour la synthèse de l'ammoniac et de certains autres composés. On l'utilise aussi pour le remplissage des ampoules électriques, pour créer une atmosphère inerte favorable à l'évolution de certaines réactions chimiques et enfin pour le pompage de carburants liquides.

**137. L'ammoniac et les sels d'ammonium.** Avec l'hydrogène l'azote forme plusieurs composés; le plus important est sans conteste l'ammoniac qui est un composé gazeux incolore à l'odeur caractéristique très piquante.

En laboratoire on prépare généralement l'ammoniac par chauffage d'un mélange de chlorure d'ammonium $NH_4Cl$ et de chaux éteinte $Ca(OH)_2$. La réaction s'effectue suivant l'équation

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$$

L'ammoniac qui se dégage contient les vapeurs d'eau; pour le dessécher on le fait passer sur de la chaux sodée (mélange de chaux et d'hydroxyde de sodium).

Dans les conditions normales, la masse d'un litre d'ammoniac est égale à 0,77 g. Puisque ce gaz est beaucoup plus léger que l'air, on peut le capter dans un récipient retourné.

Lorsque l'ammoniac est refroidi jusqu'à —33,4 °C et qu'il se trouve sous pression normale, il se liquéfie en un liquide transparent qui se solidifie à —77,8 °C.

La configuration électronique et la configuration spatiale de la molécule d'ammoniac ont été décrites aux §§ 42, 43. A l'état liquide les molécules $NH_3$ ($\mu = 1{,}48\ D$) sont liées entre elles par des liaisons hydrogène; c'est pour cela que sa température d'ébullition

est assez élevée (—33,4 °C) et ne correspond pas à sa faible masse moléculaire (17 u.m.a.).

L'ammoniac est très soluble dans l'eau : 1 volume d'eau en dissout à la température ordinaire jusqu'à 700 volumes. La solution concentrée renferme 25 % (en masse) de $NH_3$ et a une densité de 0,91 g/cm³. La solution aqueuse d'ammoniac est parfois improprement appelée *salmiac*. Le salmiac médical contient 10 % de $NH_3$. Lorsque la température augmente, la solubilité de l'ammoniac diminue, ce qui entraîne son évaporation des solutions concentrées lors d'une élévation de température ; c'est un procédé utilisé en laboratoire pour obtenir de petites quantités d'ammoniac gazeux.

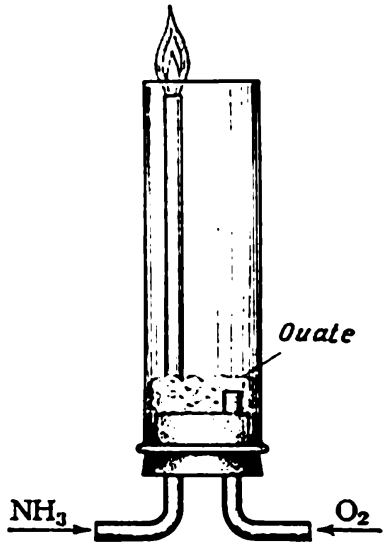



Fig. 115. Dispositif servant à la démonstration de la combustion de l'ammoniac dans l'oxygène.

A basse température on peut faire cristalliser à partir d'une solution aqueuse d'ammoniac l'hydrate cristallin $NH_3 \cdot H_2O$ qui fond à —79 °C. On connaît encore un autre hydrate cristallin de formule $2NH_3 \cdot H_2O$. Dans ces deux hydrates les molécules d'eau et d'ammoniac sont liées par des liaisons hydrogène.

L'ammoniac présente une activité chimique assez importante, car il réagit avec un grand nombre de substances. Dans l'ammoniac l'azote présente son plus petit degré d'oxydation (—3) et de ce fait il ne manifeste que des propriétés réductrices. Si on fait passer un courant d'ammoniac à travers un tube placé dans un autre tube large (fig. 115) où passe un courant d'oxygène, on arrive facilement à faire brûler l'ammoniac ; il brûle avec une flamme verdâtre. La combustion de l'ammoniac donne de l'eau et de l'azote libre :

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$$

Dans des conditions différentes l'ammoniac peut être oxydé à l'état d'oxyde d'azote NO (voir § 143).

A la différence des composés hydrogénés des éléments non métalliques des groupes VI et VII, l'ammoniac ne présente pas de propriétés acides. Néanmoins les atomes d'hydrogène de sa molécule peuvent être remplacés par des atomes métalliques. Lorsque cette substitution est complète, on obtient des composés appelés *nitrures*. Certains nitrures, ceux de calcium et de magnésium par exemple, peuvent être obtenus par interaction directe de l'azote avec les métaux à température élevée :

$$3Mg + N_2 = Mg_3N_2$$

Au contact de l'eau de nombreux nitrures s'hydrolysent totalement avec formation d'ammoniac et d'un hydroxyde métallique. Par exemple

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$$

Lorsqu'on remplace dans la molécule d'ammoniac un seul atome d'hydrogène par un atome métallique, on obtient des composés appelés *amidures*. Ainsi, en faisant passer un courant d'ammoniac au-dessus du sodium fondu, on obtient l'*amidure de sodium* $NaNH_2$ se présentant sous forme de cristaux incolores:

$$2NH_3 + 2Na = 2NaNH_2 + H_2$$

L'amidure de sodium est décomposé par l'eau:

$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3\uparrow$$

Comme l'amidure de sodium présente de fortes propriétés basiques et de séparation d'eau, il trouve des applications en synthèse organique, par exemple dans la production du colorant indigo et de certaines préparations pharmaceutiques.

Les atomes d'hydrogène de la molécule d'ammoniac peuvent également être remplacés par des atomes d'halogènes. Ainsi en faisant agir le chlore sur une solution concentrée de chlorure d'ammonium, on obtient le *nitrure de chlore* ou *azote chloré* $NCl_3$:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = NCl_3 + 4HCl$$

qui est un liquide huileux lourd et explosif.

On observe des propriétés analogues chez le *nitrure d'iode* (ou *azote iodé*) qui s'obtient en faisant agir de l'iode sur l'ammoniac; c'est une poudre noire, insoluble dans l'eau. Lorsque cette poudre est humide, elle est inoffensive, mais à l'état sec elle détone au moindre contact et on voit alors apparaître des vapeurs violettes d'iode.

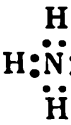
Avec le fluor l'azote forme le *fluorure d'azote* $NF_3$ qui est stable.

Les données du tableau 6 montrent que l'électronégativité du chlore et de l'iode est plus petite et celle du fluor plus grande que l'électronégativité de l'azote. Il en résulte que dans les composés $NCl_3$ et $NI_3$ le degré d'oxydation de l'azote est égal à —3, tandis que dans $NF_3$ il est égal à +3. Aussi les propriétés du fluorure d'azote sont-elles différentes de celles des nitrures de chlore et d'iode. Ainsi, par exemple, par interaction de $NCl_3$ ou de $NI_3$ avec l'eau, de l'ammoniac est libéré, tandis que dans le cas de $NF_3$ on obtient de l'oxyde d'azote (III):

$$NCl_3 + 3H_2O = NH_3 + 3HOCl$$

$$2NF_3 + 3H_2O = N_2O_3 + 6HF$$

Dans la molécule d'ammoniac l'atome d'azote est lié par trois liaisons covalentes aux trois atomes d'hydrogène et il reste encore une paire électronique non partagée:



Se comportant en donneur d'une paire électronique, l'atome d'azote peut établir, suivant le mécanisme donneur-accepteur, une quatrième liaison covalente avec des atomes ou des ions doués de

propriétés d'accepteurs d'électrons. C'est ce qui explique l'aptitude de l'ammoniac aux réactions d'addition.

Nous donnerons aux §§ 200 et 201 ainsi qu'au chapitre XVIII des exemples de composés complexes formés par l'ammoniac dans les réactions d'addition. Plus haut (§ 40) nous avons déjà considéré l'interaction de la molécule $NH_3$ avec l'ion hydrogène, donnant lieu à la formation de l'ion ammonium $NH_4^+$:

$$NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

Dans cette réaction l'ammoniac se comporte en qualité d'accepteur du proton et par conséquent selon la théorie protonique des acides et des bases (voir § 87) il manifeste des propriétés basiques. Effectivement dans ses réactions avec les acides libres ou en solution l'ammoniac les neutralise en donnant des *sels d'ammonium*. Par exemple, sa réaction avec l'acide chlorhydrique conduit à la formation du chlorure d'ammonium $NH_4Cl$:

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$

Par interaction de l'ammoniac avec l'eau il se forme non seulement des hydrates d'ammoniac mais également une certaine quantité d'ions ammonium:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

De ce fait la concentration d'ions $OH^-$ présents dans la solution augmente et c'est ce qui détermine la réaction basique des solutions aqueuses d'ammoniac. Cependant, par tradition, on utilise pour désigner les solutions aqueuses d'ammoniac la formule $NH_4OH$ et on les dénomme sous le nom d'hydroxyde d'ammonium; la réaction basique de ces solutions est alors attribuée à la dissociation des molécules $NH_4OH$.

L'ammoniac est une base faible. A 18 °C la constante d'équilibre du processus d'ionisation (équation donnée ci-dessus) est égale à $1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Dans un litre de solution aqueuse unimolaire d'ammoniac on ne trouve que 0,0042 équivalent d'ions $OH^-$ et $NH_4^+$. Le pH de cette solution à 18 °C est égal à 11,77.

La plupart des sels d'ammonium sont incolores et bien solubles dans l'eau. Par certaines de leurs propriétés ils ressemblent aux sels des métaux alcalins, surtout aux sels de potassium (les dimensions des ions $K^+$ et $NH_4^+$ sont peu différentes).

Etant donné que les solutions aqueuses de l'ammoniac sont des bases faibles, les sels d'ammonium s'hydrolysent en solution. Les solutions des sels formés par l'ammoniac et les acides forts sont faiblement acides.

On décrit généralement l'hydrolyse de l'ion ammonium par l'équation suivante:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

Il est cependant plus correct de traiter ce processus d'hydrolyse comme une transition réversible du proton de l'ion ammonium à une molécule d'eau:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Lorsqu'on ajoute un alcali à la solution aqueuse d'un sel d'ammonium, les ions $H_3O^+$ se combinent aux ions $OH^-$ pour former des molécules d'eau, ce qui a pour effet de déplacer à droite l'équilibre de la réaction d'hydrolyse. Ce processus se laisse décrire comme suit:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

Lorsqu'on chauffe une telle solution, l'ammoniac s'évapore; pour s'en rendre compte il suffit de noter l'odeur. Ainsi pour déceler la présence d'un sel d'ammonium dans une solution, il suffit de la chauffer après y avoir ajouté un alcali (réaction de mise en évidence de l'ion ammonium).

Les sels d'ammonium sont instables au chauffage et se décomposent. Cette décomposition peut être réversible ou irréversible. Les sels d'ammonium dont l'anion n'a pas ou a peu de propriétés oxydantes se décomposent de façon réversible. Par exemple, au chauffage, le chlorure d'ammonium se comporte comme s'il distillait: il se décompose en ammoniac et en gaz chlorhydrique qui se recombinent en chlorure d'ammonium en atteignant les parties froides du récipient:

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

Les sels d'ammonium formés par des acides non volatils, qui au chauffage se décomposent suivant le mode réversible, ne perdent par évaporation que l'ammoniac. Mais les produits de la décomposition, l'acide et l'ammoniac, se recombinent dès qu'on les mélange pour redonner le sel d'ammonium initial. A titre d'exemple, on peut citer les réactions de décomposition du sulfate d'ammonium $(NH_4)_2SO_4$ et du phosphate d'ammonium $(NH_4)_3PO_4$.

Les sels d'ammonium, dont l'anion présente des propriétés nettement oxydantes, se décomposent de façon irréversible; cette décomposition correspond à une réaction d'oxydo-réduction dans laquelle l'ion ammonium est oxydé et l'anion est réduit. Un exemple en est fourni par la décomposition de $NH_4NO_2$ (cf. § 136) ou celle du nitrate d'ammonium:

$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O$$

L'ammoniac et les sels d'ammonium trouvent de nombreuses applications. Nous avons déjà mentionné plus haut que l'ammoniac se laisse liquéfier sous une pression modérée (0,7 à 0,8 MPa). Or, comme la vaporisation de l'ammoniac liquide s'accompagne de l'absorption d'une grande quantité de chaleur (1,37 kJ/g), il est largement utilisé pour la réfrigération.

Les solutions aqueuses de l'ammoniac sont utilisées dans les laboratoires et dans l'industrie chimique comme une base faible et volatile; ces solutions sont également utilisées en médecine et pour les usages domestiques. Cependant la majeure partie de l'ammoniac produit est consommée par la fabrication de l'acide nitrique et de substances azotées les plus diverses. Parmi les plus importantes figurent le sulfate et le nitrate d'ammonium et le carbamide, qui sont des engrais azotés (voir § 155).

Le *sulfate d'ammonium* $(NH_4)_2SO_4$ est un excellent engrais et on le produit en grandes quantités.

Le *nitrate d'ammonium* $NH_4NO_3$ est également utilisé en qualité d'engrais; la proportion d'azote assimilé y est plus grande que dans d'autres nitrates ou sels d'ammonium. D'autre part, le nitrate d'ammonium mélangé à des substances combustibles constitue des mélanges explosifs connus sous le nom d'*ammonals* et utilisés dans les travaux de minage.

Le *chlorure d'ammonium* $NH_4Cl$ trouve des applications dans la teinturerie, dans l'impression des cotonnades, dans la brasure et l'étamage, ainsi que dans les éléments galvaniques. Son utilisation dans la brasure tient à ce qu'il facilite l'enlèvement des couches d'oxydes, met à nu le métal et favorise ainsi une bonne brasure. Lorsqu'un métal porté à haute température est mis en contact avec le chlorure d'ammonium les oxydes du métal sont soit réduits, soit transformés en chlorures. Etant plus volatils que les oxydes, les chlorures métalliques se vaporisent et mettent à nu le métal. Dans le cas du fer et du cuivre, les processus chimiques qui se produisent peuvent être décrits par les équations suivantes:

$$4CuO + 2NH_4Cl = 3Cu + CuCl_2 + N_2 + 4H_2O$$

$$Fe_3O_4 + 8NH_4Cl = FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NH_3 + 4H_2O$$

La première de ces équations correspond à une réaction d'oxydo-réduction: le cuivre qui est un métal moins actif que le fer, est réduit par l'ammoniac qui se forme par décomposition thermique de $NH_4Cl$.

L'*ammoniac liquide* et les solutions des sels d'ammonium saturés en ammoniac sont utilisés en qualité d'engrais dont la haute valeur tient à leur teneur élevée en azote.

**138. Fixation de l'azote atmosphérique. Préparation de l'ammoniac.** Jusqu'à la fin du XIX$^e$ siècle, l'ammoniac industriel était un produit secondaire de la cokéfaction de la houille. La houille contient de 1 à 2% d'azote. Lors de la distillation sèche de la houille, presque tout l'azote se dégage à l'état d'ammoniac ou de sels d'ammonium. La séparation de l'ammoniac et des sels d'ammonium des autres produits gazeux de la distillation sèche s'effectue en faisant

barboter le gaz des fours à coke dans l'eau. On dégage l'ammoniac de cette *eau ammoniacale* ou *gaz à l'eau* en la chauffant en présence de chaux.

Pendant longtemps le gaz à l'eau fut l'unique source d'ammoniac. Au début du XX$^{e}$ siècle, on a élaboré de nouveaux procédés industriels de fabrication de l'ammoniac fondés sur la fixation de l'azote atmosphérique. Pour bien montrer toute l'importance de cette découverte pour l'humanité, il importe de bien comprendre le rôle que joue l'azote dans les processus de la vie.

Nous avons déjà signalé que l'azote est un des constituants de toute protéine et il est indispensable pour la nutrition de tout organisme vivant. Cependant, malgré les réserves inépuisables d'azote libre dans l'atmosphère, ni les animaux, ni les plantes (à de rares exceptions près) ne peuvent en tirer profit pour leur nutrition.

Les plantes tirent l'azote du sol où il se trouve surtout à l'état de composés organiques qui se transforment progressivement en nitrates et en sels d'ammonium. Une fois dissous dans l'eau du sol, ces sels sont absorbés par les racines des plantes et sont ensuite transformés en protéines dans les cellules des plantes.

Les animaux ne peuvent assimiler l'azote qui se trouve à l'état de sels. Pour se nourrir les animaux doivent consommer les protéines élaborées par les plantes ou par d'autres animaux. L'existence des animaux dépend donc entièrement de l'existence des plantes. Ce n'est que par l'intermédiaire des plantes qu'ils reçoivent l'azote indispensable à leur survie.

En général, le sol ne renferme que fort peu d'azote, puisqu'il est constamment extrait par les plantes. Lors des récoltes on démunit le sol de l'azote qui a été assimilé par les plantes. Le sol s'appauvrit donc en azote et perd sa fertilité. Aussi pour obtenir de bonnes récoltes il faut compenser constamment les pertes d'azote dans le sol en y ajoutant des engrais azotés.

Avant la guerre de 1914-1918, le principal engrais azoté était le salpêtre sodique (salpêtre du Chili). Il était également l'unique matière première disponible pour la fabrication de l'acide nitrique nécessaire pour la fabrication des explosifs et d'autres substances azotées. Le volume limité du nitrate de sodium naturel, l'éloignement des gisements des consommateurs et surtout le désir de se libérer des contraintes qu'implique l'importation des matières premières, ont posé le problème de l'utilisation de l'azote atmosphérique pour la fabrication des composés azotés. La solution de ce problème fut l'une des grandes conquêtes de la chimie du début du XX$^{e}$ siècle. Au cours d'une seule décennie, on a découvert plusieurs procédés de fixation de l'azote atmosphérique.

Le premier procédé élaboré (en 1904) fut le *procédé au cyanamide* de préparation de l'ammoniac ; il était fondé sur l'aptitude de l'azote à réagir à haute température avec le carbure de calcium $CaC_2$ en

formant du *cyanamide calcique* $CaCN_2$ *:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C \qquad +301 \text{ kJ}$$

Le cyanamide calcique est une poudre dont la teinte gris foncé est due au charbon qui s'y trouve à titre d'impureté. Soumis à l'action de la vapeur d'eau sous une pression de 0,6 MPa, le cyanamide calcique se décompose aisément en donnant de l'ammoniac et du carbonate de calcium :

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3\uparrow \qquad +75 \text{ kJ}$$

La première usine de fabrication du cyanamide calcique a été mise en exploitation en 1906 en Italie avec une production annuelle de 4000 t. En 1921, la production mondiale du cyanamide calcique a atteint 500 000 t par an. Ensuite aucune nouvelle usine de cyanamide ne fut plus construite, car un autre procédé de production industrielle de l'ammoniac fut élaboré — le *procédé de synthèse directe de l'ammoniac à partir de l'hydrogène et de l'azote* **.

A température ordinaire, l'azote ne réagit pas avec l'hydrogène. Mais on savait depuis longtemps qu'en faisant passer à travers un mélange de ces gaz des décharges électriques, on observait la formation d'une certaine quantité d'ammoniac. Une étude approfondie de cette réaction montra qu'elle était réversible

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad +92 \text{ kJ}$$

Aux hautes températures créées par les décharges électriques, l'équilibre est fortement déplacé à gauche et la quantité d'ammoniac produit est petite. Pendant longtemps toutes les tentatives d'accroître le rendement en ammoniac restèrent infructueuses. Ce n'est qu'au début du XX$^e$ siècle que l'on détermina les conditions dans lesquelles le rendement de la réaction pouvait devenir suffisant pour les besoins industriels. Ces conditions sont, d'une part, une pression élevée et, d'autre part, une température peu élevée (voir § 64).

Cependant, à basse température, la vitesse de la réaction est tellement petite que des quantités notables d'ammoniac ne sauraient être obtenues qu'en un temps très long. La réaction peut être accélérée grâce à la mise en œuvre de catalyseurs. De tous les catalyseurs étudiés c'est un fer poreux d'une fabrication spéciale renfermant de petites quantités d'oxydes d'aluminium, de potassium, de calcium et de silicium, qui s'avéra être le catalyseur le plus efficace.

---

* On peut considérer le cyanamide calcique Ca=N—C≡N comme une dérivée du cyanamide $H_2N—CN$.

** Actuellement la majeure partie du cyanamide calcique est utilisée directement en qualité d'engrais. Une partie est transformée en carbamide (cf. § 155) et en composés cyanés. On l'utilise également comme *défoliant* pour provoquer la chute des feuilles afin de faciliter la récolte à la machine.

La réaction s'effectue aux environs de 500 °C en compensant le déplacement de l'équilibre vers la gauche par une augmentation de la pression. La figure 116 montre l'allure de la variation du rendement en ammoniac à l'état d'équilibre en fonction de la température et de la pression. On voit aussitôt qu'on peut arriver au même rendement à des températures différentes à condition d'adapter convenablement la pression. Or, à plus haute température, la vitesse de la réaction est plus grande, de sorte que la quantité d'ammoniac requise peut être obtenue en un temps plus court.

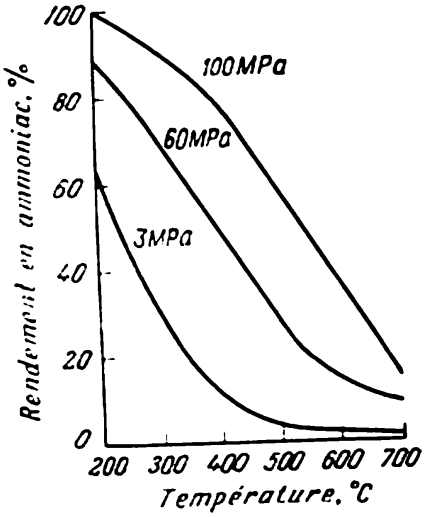
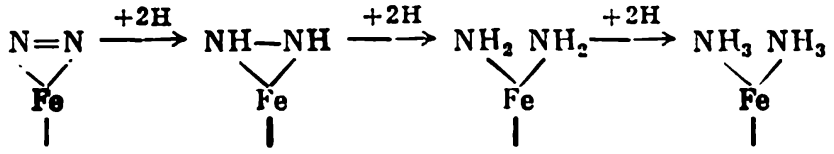



Fig. 116. Dépendance du rendement en ammoniac avec la température pour différentes pressions.

Dans la synthèse de l'ammoniac avec catalyseur en fer poreux, la première étape du processus consiste en une adsorption des molécules d'azote et d'hydrogène sur la surface du catalyseur. Les molécules d'hydrogène s'y dissocient en atomes et les molécules d'azote perdent de leur stabilité au point qu'une partie des liaisons interatomiques se brisent. Ensuite la réaction évolue approximativement suivant le schéma:




Les molécules d'ammoniac qui se forment à la surface du catalyseur en sont déplacées par de nouvelles molécules d'azote et le cycle recommence.

Toutes les installations industrielles de synthèse de l'ammoniac fonctionnent avec *recyclage* du mélange gazeux: après réaction le mélange est refroidi pour provoquer la condensation de l'ammoniac formé, l'azote et l'hydrogène résiduels sont mélangés à de nouvelles portions du mélange gazeux et celui-ci est réintroduit dans la chambre de catalyse. Le recyclage du mélange gazeux rehausse la productivité du système.

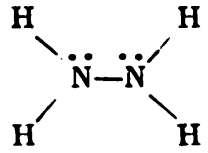
On peut réaliser la synthèse de l'ammoniac à toute pression comprise entre 15 et 100 MPa. Les plus utilisées sont les installations fonctionnant sous des pressions moyennes (30 MPa), car elles sont les plus économiques.

Actuellement la synthèse de l'ammoniac s'effectue surtout par le procédé de fixation de l'azote atmosphérique.

**139. L'hydrazine. L'hydroxylamine. Acide azothydrique.** Outre l'ammoniac, l'azote forme avec l'hydrogène d'autres composés dont l'importance est cependant bien moindre que celle de l'ammoniac. Les composés les plus importants sont les suivants.

L'*hydrazine* $N_2H_4$. C'est un liquide incolore qui bout à 113,5 °C et que l'on obtient par action de l'hypochlorite de sodium NaClO sur une solution concentrée d'ammoniac.

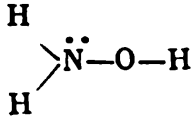
La formule développée de l'hydrazine est



Dans la molécule d'hydrazine les atomes d'azote disposent de paires électroniques non partagées ; c'est ce qui le rend apte aux réactions d'addition. L'hydrazine est largement soluble dans l'eau ; dans ses réactions avec les acides, l'hydrazine s'attache par le mécanisme donneur-accepteur un ou deux ions hydrogène pour donner deux séries de sels, tels que les chlorures d'hydrazonium $N_2H_4 \cdot HCl$ et $N_2H_4 \cdot 2HCl$. L'hydrazine présente donc des propriétés basiques.

L'hydrazine est un réducteur énergique. Sa combustion dans l'air ou dans l'oxygène dégage une très grande quantité de chaleur ; aussi l'utilise-t-on comme constituant des combustibles pour missiles. L'hydrazine, ainsi que tous ses dérivés, sont fortement toxiques.

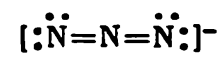
L'*hydroxylamine* $NH_2OH$ se présente sous forme de cristaux incolores (température de fusion voisine de 33 °C). Sa formule développée est



Dans la molécule d'hydroxylamine l'azote dispose d'une paire électronique non partagée ; ainsi, tout comme l'ammoniac et l'hydrazine, elle peut donner des dérivées d'addition en formant des liaisons du type donneur-accepteur. L'hydroxylamine est bien soluble dans l'eau et avec les acides elle forme des sels, tel le chlorure d'hydroxylammonium $(NH_3OH)Cl$. Le degré d'oxydation de l'azote dans la molécule d'hydroxylamine est égal à —1. Aussi présente-t-elle aussi bien des propriétés réductrices qu'oxydantes. Mais c'est sa fonction réductrice qui prédomine. On l'utilise notamment dans la pratique de laboratoire comme réducteur (principalement à l'état de sels). On l'utilise aussi dans la fabrication de certaines substances organiques.

L'*acide azothydrique* $HN_3$ peut être préparé en faisant agir l'acide nitreux $HNO_2$ sur une solution aqueuse d'hydrazine ; l'azoture d'hydrogène est un liquide incolore (température d'ébullition 36 °C) ayant une odeur forte.

C'est un acide faible ($K = 3 \cdot 10^{-5}$). En solution aqueuse il se dissocie en formant les ions $H^+$ et $N_3^-$. L'anion $N_3^-$ a une configuration linéaire. Sa structure électronique se laisse représenter par le schéma



Aussi bien l'acide azothydrique que ses sels appelés *azides* (ou *azotures*) sont fortement détonants. L'azoture de plomb $Pb(N_3)_2$ est utilisé dans les détonateurs.

**140. Les oxydes d'azote.** L'azote se combine à l'oxygène pour donner toute une gamme d'oxydes. Tous ces oxydes peuvent être préparés à partir de l'acide nitrique ou de ses sels.

L'*oxyde d'azote* (I) ou *oxyde azoteux* ou *protoxyde d'azote* $N_2O$ s'obtient par chauffage du nitrate d'ammonium :

$$NH_4NO_3 = N_2O\uparrow + 2H_2O$$

C'est un gaz incolore faiblement odorant et d'un goût doucereux. Il est peu soluble dans l'eau : à 20 °C un volume d'eau ne dissout que 0,63 volume de $N_2O$.

L'oxyde azoteux est un composé thermodynamiquement instable. La valeur standard de l'énergie de Gibbs de formation est positive ($\Delta G^0_{form} = 104$ kJ/mole). Néanmoins du fait de la solidité des liaisons dans la molécule $N_2O$, les énergies d'activation de ses réactions sont élevées. L'énergie d'activation de sa décomposition étant grande, il est stable à la température ordinaire. Il se décompose par élévation de température en ses constituants, la vitesse de décomposition étant d'autant plus grande que la température est plus élevée.

Le protoxyde d'azote ne réagit ni avec l'eau, ni avec les acides, ni avec les alcalis.

La structure électronique de $N_2O$ a été décrite au § 40.

Si on respire de petites quantités d'oxyde azoteux, les douleurs s'atténuent ; ainsi utilise-t-on les mélanges de ce gaz avec l'oxygène comme narcotique. A grande dose le protoxyde d'azote excite le système nerveux ; aussi l'appelle-t-on « gaz hilarant ».

L'*oxyde d'azote* (II) ou *oxyde azotique* NO est un gaz incolore, difficilement liquéfiable. L'oxyde azotique liquide bout à —151,7 °C et se solidifie à —163,7 °C. Il est peu soluble dans l'eau : à 0 °C un volume d'eau en dissout 0,07 volume.

De par ses propriétés chimiques l'oxyde d'azote (II) fait partie des oxydes indifférents, ne donnant naissance à aucun acide.

Tout comme l'oxyde d'azote (I), l'oxyde d'azote (II) est une substance thermodynamiquement instable et son énergie de formation est positive ($\Delta G^0_{form} = 86{,}6$ kJ/mole). Mais à la température ordinaire il ne se décompose pas parce que ses molécules sont suffisamment solides. Ce n'est qu'au-dessus de 1000 °C qu'il commence à se décomposer en azote et en oxygène à une vitesse notable. A très haute température sa décomposition n'est jamais complète, il s'établit donc un équilibre dans le système $NO—N_2—O_2$ ; les raisons de ce comportement ont été invoquées au § 65. Aussi peut-on obtenir l'oxyde d'azote (II) à partir de ses constituants aux températures de l'arc électrique (3000 à 4000 °C).

Au laboratoire on peut préparer l'oxyde d'azote (II) par action de l'acide nitrique à 30-35 % sur du cuivre :

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Dans la fabrication industrielle de l'acide nitrique il intervient comme produit intermédiaire (cf. § 143).

L'oxyde d'azote (II) est en même temps un réducteur et un oxydant. Soumis à l'action d'oxydants énergiques, il s'oxyde et

il est réduit par les réducteurs énergiques. Par exemple, l'oxygène de l'air le transforme aisément en bioxyde d'azote

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Simultanément un mélange de volumes égaux de NO et de $H_2$ détone au chauffage:

$$2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O \qquad +665 \text{ kJ}$$

La structure électronique de la molécule NO se laisse décrire le plus convenablement par la méthode des orbitales moléculaires. La figure 117 représente le schéma d'occupation des orbitales moléculaires de la molécule NO (à comparer avec les schémas analogues dressés pour les molécules $N_2$ et CO sur les figures 51 et 53).

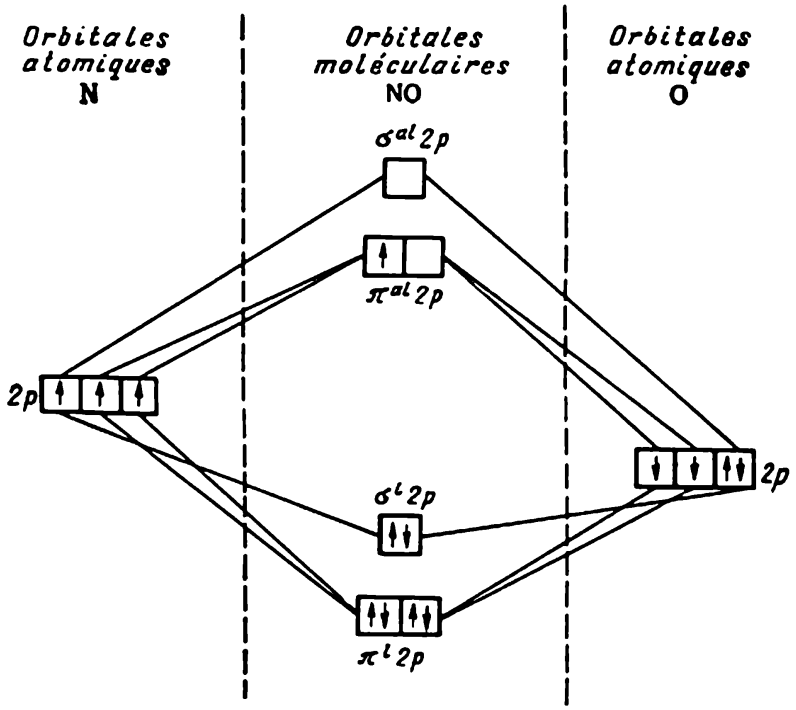



Fig. 117. Schéma énergétique de la formation de la molécule NO.

La molécule NO dispose d'un électron de plus que les molécules $N_2$ et CO. Cet électron se trouve sur une orbitale antiliante: $\pi^{al}\,2p$. Ainsi le nombre d'électrons liants y est supérieur de cinq au nombre d'électrons antiliants. La multiplicité de la liaison est donc égale à 2,5 (5 : 2 = 2,5). En effet, l'énergie de dissociation de la molécule NO en atomes (632 kJ/mole) est intermédiaire entre celle de la molécule $O_2$ (498 kJ/mole) pour laquelle la multiplicité de la liaison est égale à 2 et celle de la molécule $N_2$ (945 kJ/mole) qui comporte une liaison triple. D'autre part, l'énergie de dissociation de la molécule NO est peu différente de celle de l'ion moléculaire $O_2^+$

(644 kJ/mole) où la multiplicité de la liaison est également de 2,5 (voir § 45).

Lorsque la molécule NO perd un électron, elle se transforme en ion $NO^+$, ne comportant plus d'électrons antiliants. La multiplicité de la liaison entre les atomes devient alors égale à trois (six électrons de liaison). De ce fait l'énergie de dissociation de l'ion $NO^+$ (1050 kJ/mole) est plus grande que celle de la molécule NO et voisine de l'énergie de dissociation de la molécule CO (1076 kJ/mole) où la multiplicité de la liaison est égale à trois.

Le *bioxyde d'azote* $NO_2$ est un gaz brun, toxique, d'une odeur spécifique. Il se laisse aisément condenser en un liquide rougeâtre (temp. d'ébullition 21 °C) qui s'éclaircit en refroidissant et à —11,2 °C se solidifie en une masse cristalline incolore. Si, par contre, on chauffe le bioxyde d'azote gazeux, il prend une teinte plus foncée et à 140 °C il devient presque noir. Cette variation de coloration du bioxyde d'azote à l'échauffement s'accompagne d'une variation de sa masse moléculaire. A basse température la densité de vapeur correspond approximativement à la formule $N_2O_4$. A mesure que la température s'élève, la densité de la vapeur diminue et à 140 °C correspond à la formule $NO_2$. Les cristaux incolores qui existent à —11,2 °C et à plus basse température sont formés de molécules $N_2O_4$. Au chauffage les molécules $N_2O_4$ se dissocient en produisant le gaz brun de bioxyde d'azote; la dissociation de $N_2O_4$ ne devient complète qu'à 140 °C. Ainsi entre —11,2 et 140 °C les molécules $N_2O_4$ et $NO_2$ sont en équilibre:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2 \qquad -56{,}9 \text{ kJ}$$

Au-dessus de 140 °C, $NO_2$ se dissocie en NO et oxygène.

Le bioxyde d'azote est un oxydant très énergique. De nombreuses substances peuvent brûler dans une atmosphère de $NO_2$ en lui enlevant son oxygène. Il oxyde le bioxyde de soufre en trioxyde, ce qui est à la base du procédé de fabrication de l'acide sulfurique par nitration (cf. § 131).

*Les vapeurs de* $NO_2$ *sont toxiques.* L'aspiration de ces vapeurs donne lieu à une inflammation des voies respiratoires et peut provoquer une grave intoxication.

Lorsqu'on dissout $NO_2$ dans l'eau, il se produit une réaction conduisant à la formation d'acides nitrique et nitreux:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

On peut donc considérer $NO_2$ comme l'anhydride mixte de ces deux acides.

L'acide nitreux est très instable et se décompose rapidement:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Aussi l'interaction du bioxyde d'azote avec l'eau, surtout à chaud, s'effectue suivant l'équation :

$$6NO_2 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO$$

Cette équation est la somme de deux équations précédentes, la première étant préalablement multipliée par trois.

En présence d'air, l'oxyde d'azote (II) qui se forme est immédiatement oxydé à l'état de bioxyde, de sorte que dans ce cas $NO_2$ est complètement transformé en acide nitrique :

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

Cette réaction est mise en œuvre dans les procédés modernes de production de l'acide nitrique.

Lorsqu'on dissout le bioxyde d'azote dans des alcalis, il se forme un mélange de sels des acides nitriques et nitreux :

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

L'*oxyde d'azote* (III) ou *anhydride nitreux* $N_2O_3$ est un liquide de couleur bleu foncé qui dès les basses températures se décompose en NO et $NO_2$. Un mélange à volumes égaux de NO et de $NO_2$ redonne au refroidissement $N_2O_3$ :

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$$

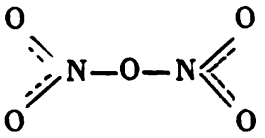
A l'oxyde d'azote (III) correspond l'acide nitreux $HNO_2$.

L'*oxyde d'azote* (V) ou *anhydride nitrique* $N_2O_5$ se présente sous la forme de cristaux blancs qui se décomposent lentement dès la température ordinaire en $NO_2$ et $O_2$. On peut le préparer par action de l'anhydride phosphorique sur l'acide nitrique :

$$2HNO_3 + P_2O_5 = N_2O_5 + 2HPO_3$$

L'oxyde d'azote (V) est un oxydant très énergique. De nombreuses substances organiques s'enflamment à son contact. Il est aisément soluble dans l'eau avec formation d'acide nitrique.

Les cristaux de $N_2O_5$ sont constitués par l'ion nitrate $NO_3^-$ et l'ion *nitronium* $NO_2^+$. Ce dernier comporte le même nombre d'électrons que la molécule $CO_2$ et comme cette molécule a une structure linéaire : $O=N^+=O$. A l'état de vapeur, la molécule $N_2O_5$ a une configuration symétrique ; sa structure se laisse représenter par un schéma de valence où les lignes en pointillé représentent les liaisons tricentrées (comparer avec le schéma de valence de la molécule d'acide nitrique, § 44) :



**141. L'acide nitreux.** Lorsqu'on chauffe le nitrate de potassium ou de sodium, ils perdent une partie de leur oxygène et se transforment en sels de l'acide nitreux $HNO_2$. Cette décomposition est facilitée

par la présence du plomb qui fixe l'oxygène libéré:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO$$

Les sels de l'acide nitreux — les *nitrites*, forment des cristaux facilement solubles dans l'eau (le nitrite d'argent excepté). Le nitrite de sodium $NaNO_2$ est utilisé dans la fabrication des colorants.

Lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique dilué sur une solution d'un nitrite quelconque on obtient de l'acide nitreux libre:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_2$$

C'est un acide faible ($K = 4 \cdot 10^{-4}$) que l'on ne connaît qu'à l'état de solutions aqueuses très diluées. Si on essaie de concentrer la solution ou qu'on la chauffe, l'acide nitreux se décompose:

$$2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$$

Le degré d'oxydation de l'azote dans l'acide nitreux est égal à +3; c'est donc une valeur intermédiaire entre les valeurs maximale et minimale possibles, et par suite $HNO_2$ doit présenter des propriétés aussi bien oxydantes que réductrices. Sous l'action des réducteurs il est réduit (en général à l'état de NO) et les oxydants le transforment en $HNO_3$. A titre d'exemples on peut citer les réactions suivantes:

$$2HNO_2 + 2KI + H_2SO_4 = 2NO\uparrow + I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

**142. L'acide nitrique.** L'acide nitrique pur $HNO_3$ est un liquide incolore, d'une densité de 1,51 g/cm$^3$, qui se solidifie à —42 °C en une masse cristalline transparente. Il fume à l'air tout comme l'acide chlorhydrique parce que ses vapeurs forment avec l'humidité de l'air des gouttelettes de brouillard.

L'acide nitrique n'est pas très stable. Il se décompose progressivement sous l'influence de la lumière:

$$4HNO_3 = 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Plus la température est élevée et plus l'acide est concentré, plus cette décomposition est rapide. Le bioxyde d'azote libéré se dissout dans l'acide restant et lui confère une coloration brune.

L'acide nitrique est un des acides les plus forts; en solution diluée il se dissocie complètement en ions $H^+$ et $NO_3^-$.

Une propriété marquante de l'acide nitrique est son grand pouvoir oxydant; c'est un des oxydants les plus énergiques. Nombreux sont les éléments non métalliques qui sont oxydés à l'état d'acides correspondants. Ainsi en faisant bouillir du soufre avec de l'acide nitrique on le transforme peu à peu en acide sulfurique; dans les mêmes conditions le phosphore est transformé en acide phosphorique. Un charbon faiblement incandescent plongé dans de l'acide nitrique concentré devient fortement incandescent.

L'acide nitrique attaque presque tous les métaux (à l'exception du platine, de l'or, du tantale, du rhodium et de l'iridium) et les transforme en nitrates ou dans le cas de certains métaux, en oxydes.

L'acide nitrique concentré passive certains métaux. Lomonossov avait déjà observé que le fer qui se dissolvait aisément dans l'acide nitrique dilué restait inattaqué par l'acide concentré et froid. Plus tard, on décela que le chrome et l'aluminium se comportaient de même. Sous l'action de l'acide nitrique concentré ces métaux deviennent passifs (voir § 100).

Le degré d'oxydation de l'azote dans l'acide nitrique est égal à +5. Lorsqu'il joue son rôle d'oxydant l'acide nitrique peut être réduit à l'état de produits divers:

$$\overset{+IV}{NO_2} \quad \overset{+III}{N_2O_3} \quad \overset{+II}{NO} \quad \overset{+I}{N_2O} \quad \overset{0}{N_2} \quad \overset{-III}{NH_4NO_3}$$

Suivant la nature du réducteur, les conditions dans lesquelles s'effectue la réaction et la concentration de l'acide, il se forme l'un ou l'autre de ces produits. Plus la concentration de $HNO_3$ est grande, moins l'acide est réduit. Dans les réactions avec l'acide concentré on voit apparaître le plus souvent du peroxyde d'azote $NO_2$. Lorsqu'on fait agir l'acide nitrique dilué sur un métal peu actif, le cuivre par exemple, il se dégage du NO et avec des métaux plus actifs (fer ou zinc) il se forme du $N_2O$. L'acide nitrique fortement dilué réagit avec des métaux aussi actifs que le zinc, le magnésium et l'aluminium en formant l'ion ammonium qui donne avec l'acide du nitrate d'ammonium. En général, les réactions de l'acide nitrique s'accompagnent de l'apparition de plusieurs produits de sa réduction.

A titre d'illustration nous donnons ci-dessous les schémas des réactions d'oxydation de plusieurs métaux par l'acide nitrique *:

$$Cu + HNO_3 \text{ (conc.)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2\uparrow + H_2O$$
$$Cu + HNO_3 \text{ (dilué)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO\uparrow + H_2O$$
$$Mg + HNO_3 \text{ (dilué)} \rightarrow Mg(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + H_2O$$
$$Zn + HNO_3 \text{ (très dilué)} \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$$

Lors des réactions entre l'acide nitrique et les métaux il n'y a généralement pas de dégagement d'hydrogène.

Lorsque l'acide nitrique concentré oxyde des non-métaux il est réduit, comme dans le cas des métaux, jusqu'à $NO_2$, par exemple

$$S + 6HNO_3 = H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

L'acide plus dilué est réduit jusqu'à NO:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$

* Le lecteur est invité à écrire les équations complètes de ces différentes réactions.

Les différents schémas présentés illustrent les cas les plus typiques d'interaction de l'acide nitrique avec les métaux et les non-métaux. On notera cependant que les réactions d'oxydoréduction avec l'acide nitrique sont compliquées.

Le mélange formé par 1 volume d'acide nitrique et 3 à 4 volumes d'acide chlorhydrique concentré est appelé « eau régale ». L'eau régale attaque certains métaux ne réagissant pas avec l'acide nitrique, notamment l'or qui est le « roi » des métaux. L'action exercée par l'eau régale s'explique par ce que l'acide nitrique oxyde l'acide chlorhydrique en libérant le chlore qui forme aussitôt le *chloroxyde d'azote* (III) ou *chlorure de nitrosyle* NOCl :

$$\overset{+V}{HNO_3} + 3HCl = Cl_2 + 2H_2O + \overset{+III}{NOCl}$$

Le chlorure de nitrosyle est un produit intermédiaire de la réaction et se décompose suivant l'équation

$$2NOCl = 2NO + Cl_2$$

Le chlore naissant se trouve à l'état d'atomes et c'est cela qui détermine le grand pouvoir oxydant de l'eau régale. Les réactions d'oxydation de l'or et du platine s'effectuent pour l'essentiel suivant les équations

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

Le chlorure d'or (III) et le chlorure de platine (IV) forment avec l'excès d'acide chlorhydrique les composés complexes $H[AuCl_4]$ et $H_2[PtCl_6]$.

L'action de l'acide nitrique sur de nombreux composés organiques s'effectue de telle manière qu'un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule organique sont remplacés par les groupements $NO_2$. Ce processus porte le nom de *nitration* et joue un rôle important en chimie organique.

Nous avons déjà décrit la structure électronique de la molécule $HNO_3$ au § 44.

L'acide nitrique est un des plus importants composés de l'azote ; de grandes quantités de $HNO_3$ sont consommées dans la fabrication d'engrais, d'explosifs et de colorants organiques ; il est utilisé en qualité d'oxydant dans de nombreux processus chimiques, notamment dans la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de nitration, dans celle de laques cellulosiques et des pellicules cinématographiques.

Les sels de l'acide nitrique sont les *nitrates*. Tous les nitrates sont bien solubles dans l'eau et se décomposent au chauffage avec dégagement d'oxygène. Les nitrates des métaux les plus actifs se transforment alors en nitrites :

$$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2\uparrow$$

Les nitrates de la majorité des autres métaux se décomposent au chauffage en donnant l'oxyde métallique, l'oxygène et le bioxyde d'azote. Par exemple

$$2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Enfin les nitrates des métaux les moins actifs (par exemple argent et or) se décomposent au chauffage en libérant le métal

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Cédant facilement leur oxygène, les nitrates se comportent à haute température comme des oxydants énergiques. Leurs solutions aqueuses, par contre, sont presque dénuées de pouvoir oxydant.

Les nitrates de sodium, de potassium, d'ammonium et de calcium que l'on désigne dans la pratique sous le nom de *salpêtres* ont une importance particulière.

Le *nitrate de sodium* $NaNO_3$ ou *salpêtre sodique* ou *salpêtre du Chili* ne se trouve à l'état naturel que dans ce pays.

Le *nitrate de potassium* $KNO_3$ ou *salpêtre de potasse* se trouve également à l'état naturel mais en petites quantités; on le fabrique par interaction du nitrate de sodium avec le chlorure de potassium.

Ces deux sels sont utilisés en qualité d'engrais; le nitrate de potassium renferme deux éléments qui sont essentiels pour les plantes: l'azote et le potassium. On utilise aussi les nitrates de sodium et de potassium dans la fabrication du verre et dans l'industrie alimentaire.

Le *nitrate de calcium* $Ca(NO_3)_2$ ou *salpêtre de chaux* s'obtient en grande quantité en neutralisant l'acide nitrique par la chaux. Il est utilisé comme engrais.

En ce qui concerne le *nitrate d'ammonium* $NH_4NO_3$, voir § 137.

**143. Fabrication industrielle de l'acide nitrique.** Les procédés modernes de fabrication de l'acide nitrique sont fondés sur l'oxydation catalytique de l'ammoniac par l'oxygène de l'air. Dans notre étude de l'ammoniac (§ 137) nous avons mentionné qu'il pouvait brûler dans l'oxygène en donnant de l'eau et de l'azote libre. En présence d'un catalyseur l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène évolue autrement. Si on fait passer un mélange d'ammoniac et d'oxygène pris dans un rapport déterminé au-dessus d'un catalyseur, on constate qu'à 750 °C l'ammoniac est presque entièrement transformé en NO:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O \qquad + 907 \text{ kJ}$$

L'oxyde d'azote NO se laisse aisément transformer en $NO_2$ qui réagissant avec l'eau en présence d'air forme l'acide nitrique (cf. § 140).

On utilise à cet effet des catalyseurs à base de platine.

L'acide nitrique obtenu par oxydation de l'ammoniac a une concentration ne dépassant pas 60 %. Au besoin on peut concentrer l'acide obtenu.

L'industrie fournit de l'acide nitrique dilué à 55, 47 et 45 % et de l'acide concentré à 98 et 97 %. L'acide concentré est transporté dans des citernes en aluminium et l'acide dilué dans des citernes en alliages résistant aux acides.

**144. Le cycle de l'azote dans la nature.** Lors de la putréfaction des substances organiques une partie importante de l'azote qu'elles renferment se transforme en ammoniac qui, sous l'action des bactéries *nitrifiantes* présentes dans le sol, est oxydé à l'état d'acide nitrique. Ce dernier réagit avec les carbonates se trouvant dans le sol, par exemple le carbonate de calcium $CaCO_3$, pour donner des nitrates:

$$2HNO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Une partie de l'azote se dégage cependant à l'état libre lors de la putréfaction des substances organiques. La combustion des substances organiques telles que le bois, la houille et la tourbe donne également lieu à un dégagement d'azote libre. Il existe également des bactéries qui, lorsqu'elles manquent d'air, sont capables de capter l'oxygène des nitrates, libérant ainsi de l'azote. L'activité de ces bactéries *dénitrifiantes* a pour résultat de transformer une partie de l'azote existant sous une forme assimilable par les plantes (les nitrates) en une forme inassimilable — l'azote libre. Ainsi une partie seulement de l'azote contenu dans les plantes mortes se retrouve dans le sol, le restant se dégage progressivement dans l'atmosphère.

La déperdition continue des composés azotés minéraux se trouvant dans le sol aurait entraîné depuis longtemps la cessation de toute vie sur Terre n'étaient des processus naturels compensant ces pertes d'azote assimilable. Au nombre de ces processus naturels se trouvent les décharges électriques se produisant dans l'atmosphère et donnant lieu à la formation d'oxydes d'azote ; les oxydes réagissant avec l'eau donnent de l'acide nitrique qui dans le sol se transforme en nitrates ; une autre source de régénération dans le sol des composés azotés est représentée par les produits de l'activité vitale des *Azotobacter* qui sont capables d'assimiler l'azote de l'air. Certaines bactéries (groupées dans le genre *Rhizobium*) vivent dans les nodules formés sur les racines des légumineuses ; en association avec les plantes ces bactéries assimilent l'azote atmosphérique et le transforme en composés azotés qui, étant à leur tour assimilés par les plantes, sont transformés en protéines et autres substances complexes.

Ainsi s'établit dans la Nature un cycle de l'azote. Mais comme tous les ans on récolte dans les champs les parties des plantes les plus riches en protéines (le blé, par exemple) il est nécessaire d'appor-

ter des engrais pour compenser les pertes en éléments de nutrition des plantes.

Un domaine spécial de la chimie, l'*agrochimie*, est consacré à l'étude de la nutrition des plantes et de l'accroissement de la fertilité des sols à l'aide d'engrais. Une contribution importante au développement de cette science a été fournie par le chimiste français J.-B. Boussingault (1802-1887), le chimiste allemand J. von Liebig (1803-1873) et le chimiste russe Prianichnikov (1865-1948).

## Le phosphore

**145. Etat naturel. Préparation et propriétés du phosphore.** Le phosphore est un élément assez répandu dans la nature ; sa teneur dans l'écorce terrestre est d'environ 0,1 % (en masse). Du fait de son oxydabilité il n'existe pas à l'état libre dans la nature.

Parmi les composés naturels du phosphore, le plus important est l'orthophosphate de calcium $Ca_3(PO_4)_2$, qui à l'état de minéral *phosphorite* existe en gisements importants. En U.R.S.S. les gisements les plus riches de phosphorites se trouvent dans les monts Karataou dans le Kazakhstan méridional. Le minéral *apatite* se rencontre fréquemment aussi ; ce minéral renferme à côté de $Ca_3(PO_4)_2$, $CaF_2$ et $CaCl_2$. Des gisements énormes d'apatite ont été découverts dans les années vingt dans la presqu'île de Kolsky au nord de l'U.R.S.S. Les réserves de ces gisements sont les plus importantes du monde.

Au même titre que l'azote, le phosphore est indispensable pour tous les organismes vivants, car il entre dans la composition de certaines protéines végétales et animales. Dans les plantes le phosphore est surtout renfermé dans les protéines des semences et dans les organismes animaux il est contenu dans les protéines du lait, du sang, des tissus cérébraux et nerveux. En outre les os des vertébrés contiennent de grandes quantités de composés du phosphore, tels que $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ et $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3 \cdot H_2O$. A l'état de reste acide de l'acide phosphorique le phosphore fait partie des acides nucléiques qui sont des composés organiques polymères complexes se trouvant dans tous les organismes vivants. Des acides nucléiques déterminent l'hérédité des propriétés inhérentes aux cellules vivantes.

Les phosphorites et les apatites sont les matières premières pour la préparation du phosphore et de ses composés. Les phosphorites et apatites naturelles sont d'abord concassées, puis mélangées à du sable et du charbon et le mélange est porté à incandescence par passage de courant électrique en l'absence d'air.

Pour bien comprendre la nature des réactions chimiques qui se produisent dans le processus technologique, nous considérerons le phosphate de calcium comme étant formé par l'oxyde de calcium et par l'anhydride phosphorique : ($3CaO \cdot P_2O_5$) ; le sable est constitué

pour l'essentiel par la silice $SiO_2$. A haute température la silice se substitue à l'anhydride phosphorique et se combinant à l'oxyde de calcium forme le silicate de calcium $CaSiO_3$ qui fond à basse température; l'anhydride phosphorique est, lui, réduit par le charbon à l'état de phosphore libre:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + P_2O_5$$
$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO$$

En additionnant ces deux équations, on obtient

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C = 3CaSiO_3 + 2P + 5CO$$

Le phosphore se dégage à l'état de vapeurs qui se condensent dans une chambre de condensation sous l'eau.

Le phosphore existe sous forme de plusieurs variétés allotropiques.

Le *phosphore blanc* apparaît à l'état solide lorsqu'on condense rapidement les vapeurs de phosphore. Il a une densité de 1,83 g/cm$^3$. A l'état pur le phosphore blanc est incolore et transparent. Le produit commercial est jaunâtre et ressemble à de la cire. A basse température le phosphore blanc est friable mais au-dessus de 15 °C il se ramollit et se laisse couper au couteau.

A l'air le phosphore blanc s'oxyde rapidement et luit alors dans l'obscurité. C'est de cette aptitude à la phosphorescence que vient le nom de l'élément. Il s'enflamme au moindre échauffement (il suffit pour cela de le frotter légèrement) et il brûle en dégageant une grande quantité de chaleur. Le phosphore peut s'enflammer de lui-même à l'air sous l'action de la chaleur d'oxydation. Pour protéger le phosphore blanc de l'oxydation on le conserve sous une couche d'eau; le phosphore blanc est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans le sulfure de carbone.

Le phosphore blanc a un réseau cristallin moléculaire aux nœuds duquel se trouvent les molécules tétraédriques $P_4$. La solidité des liaisons dans ces molécules est relativement petite et c'est ce qui explique la grande activité chimique du phosphore blanc.

*Le phosphore blanc est un poison violent* qui est mortel même à petite dose.

Si on chauffe le phosphore blanc à l'abri de l'air à 250-300 °C il se transforme en une autre variété de couleur rouge-violette que l'on appelle phosphore rouge. Cette même transformation s'effectue très lentement sous l'action de la lumière.

Les propriétés du *phosphore rouge* sont nettement différentes de celles du phosphore blanc: il ne s'oxyde que très lentement à l'air, ne luit pas dans l'obscurité, ne s'enflamme qu'à 260 °C, est insoluble dans le sulfure de carbone et n'est pas toxique. Sa densité est égale à 2,0-2,4 g/cm$^3$. Les variations de la densité tiennent à ce que le phosphore rouge est un mélange de plusieurs variétés. Les structures

cristallines de ces différentes variétés ne sont pas encore bien établies, mais on sait que ce sont des formes polymères.

Si on porte le phosphore rouge à une température élevée, il se sublime sans avoir fondu. La condensation des vapeurs conduit à la formation du phosphore blanc.

Le *phosphore noir* se forme en portant le phosphore blanc à 200-220 °C sous très forte pression. De par son aspect, il ressemble au graphite, il est gras au toucher et a une plus grande densité que les autres variétés (2,7 g/cm$^3$). Le phosphore noir est un semiconducteur (voir § 190).

Le phosphore trouve diverses applications. Une grande quantité de phosphore est utilisée dans la fabrication des allumettes.

Pour la fabrication des allumettes on utilise le phosphore rouge; il fait partie de la pâte dont on enduit les boîtes à allumettes. L'enduit recouvrant l'extrémité des allumettes est composé d'un mélange de substances combustibles, de sel de Berthollet ($KClO_3$) et de composés catalysant la décomposition du sel ($MnO_2$, $Fe_2O_3$, etc.).

En dehors de la fabrication des allumettes le phosphore est utilisé en métallurgie, pour la préparation de certains composés semiconducteurs (phosphure de gallium GaP, phosphure d'indium InP). Dans les autres semiconducteurs on l'utilise comme impureté de dopage. C'est en outre un des constituants de certains alliages métalliques (bronzes à l'étain).

La combustion du phosphore s'accompagne de la formation d'épaisses fumées blanches; aussi l'utilise-t-on dans les projectiles destinés à créer des écrans de fumée. De grandes quantités de phosphore sont consommées pour la fabrication de composés organiques du phosphore, dont certains insecticides.

Le phosphore libre est une substance très active. Il se combine directement à de nombreux corps simples avec dégagement de grandes quantités de chaleur. Il se combine à l'oxygène, aux halogènes, au soufre, à de nombreux métaux en formant dans ce dernier cas des *phosphures* (analogues aux nitrures) tels que $Ca_3P_2$, $Mg_3P_2$,etc. Toutes ces propriétés se manifestent très nettement avec le phosphore blanc; le phosphore rouge réagit d'une façon moins énergique, tandis que le phosphore noir ne participe que difficilement aux réactions chimiques.

**146. Les composés du phosphore avec l'hydrogène et les halogènes.** Avec l'hydrogène le phosphore forme l'*hydrogène phosphoré* ou *phosphine* $PH_3$ qui est une substance gazeuse. On peut le préparer en faisant bouillir du phosphore blanc dans une solution basique ou par action de l'acide chlorhydrique sur le phosphure de calcium $Ca_3P_2$:

$$Ca_3P_2 + 6HCl = 3CaCl_2 + 2PH_3 \uparrow$$

La phosphine est un gaz incolore, d'odeur alliacée spéciale, *très toxique* *. En la brûlant on obtient de l'anhydride phosphorique et de l'eau :

$$2PH_3 + 4O_2 = P_2O_5 + 3H_2O$$

Les propriétés basiques sont moins marquées chez la phosphine que chez l'ammoniac. Elle ne forme des sels qu'avec les acides les plus forts tels que $HClO_4$, HCl. Dans ces sels le cation est l'ion *phosphonium* $PH_4^+$, par exemple le *chlorure de phosphonium* $PH_4Cl$. Les sels de phosphonium sont des composés peu stables et soumis à l'action de l'eau ils se décomposent en halogénure d'hydrogène et en phosphine.

Le phosphore se combine directement à tous les halogènes en dégageant une grande quantité de chaleur. D'importance pratique sont les composés du phosphore avec le chlore.

Le *chlorure de phosphore* (III) $PCl_3$ s'obtient en faisant passer un courant de chlore au-dessus d'un bain de phosphore fondu. C'est un liquide qui bout à 75 °C.

Sous l'action de l'eau $PCl_3$ est complètement hydrolysé en donnant du gaz chlorhydrique et de l'acide phosphoreux $H_3PO_3$ :

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Si on fait barboter un courant de chlore dans le trichlorure de phosphore on obtient du *pentachlorure de phosphore* ou *chlorure de phosphore* (V) $PCl_5$ qui dans les conditions ordinaires se présente sous forme d'une masse solide blanche. Le pentachlorure de phosphore est également décomposé par l'eau en donnant du gaz chlorhydrique et de l'acide phosphorique. Avec le brome, l'iode et le fluor, le phosphore forme des composés analogues ; on ne connaît cependant pas de penta-iodure $PI_5$.

Les chlorures de phosphore trouvent des applications dans la synthèse organique.

**147. Les oxydes et les acides du phosphore.** Les oxydes de phosphore les plus importants sont $P_2O_3$ et $P_2O_5$.

L'*oxyde de phosphore* (III) ou *anhydride phosphoreux* $P_2O_3$ s'obtient par oxydation lente du phosphore ou encore par combustion du phosphore dans des conditions où la quantité d'oxygène est dosée. Il se présente sous forme de cristaux blancs qui fondent à 23,8 °C. A basse température sa masse moléculaire correspond à la formule $P_4O_6$. Il réagit lentement avec l'eau froide pour donner l'*acide phosphoreux* $H_3PO_3$. L'oxyde de phosphore (III) et l'acide phosphoreux présentent des propriétés réductrices très prononcées.

L'*oxyde de phosphore* (V) ou *anhydride phosphorique* $P_2O_5$ résulte de la combustion du phosphore à l'air ou dans l'oxygène ; il se présente alors sous forme d'une masse volumineuse ayant l'aspect de la

* La formation de la phosphine s'accompagne de celle d'une petite quantité de *diphosphine* liquide $P_2H_4$ dont les vapeurs s'enflamment spontanément à l'air.

neige. La densité de ses vapeurs correspond à la formule $P_4O_{10}$.

L'oxyde de phosphore (V) s'unit énergiquement à l'eau; aussi l'utilise-t-on pour la captation de l'eau. Laissé à l'air il absorbe l'humidité et se transforme rapidement en une masse déliquescente d'acide métaphosphorique.

*Les acides du phosphore.* A l'oxyde de phosphore (V) correspondent plusieurs acides. Le plus important est l'acide orthophosphorique $H_3PO_4$ que l'on appelle acide phosphorique tout court. Les autres acides sont des composés polymères. Dans l'anion de tous les acides, l'atome de phosphore se trouve dans un état d'hybridation $sp^3$ et est entouré de quatre atomes d'oxygène disposés aux sommets d'un tétraèdre. L'acide orthophosphorique est constitué par des tétraèdres isolés, tandis que dans les autres acides les tétraèdres sont réunis entre eux par l'intermédiaire des atomes d'oxygène et forment des agrégats comportant de deux à un très grand nombre d'atomes de phosphore (jusqu'à $10^5$).

L'*acide orthophosphorique* $H_3PO_4$ se présente sous forme de cristaux incolores et transparents qui fondent à 42,35 °C. Il est très soluble dans l'eau.

C'est un acide plutôt faible; ses constantes de dissociation sont: $K_1 = 8 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 10^{-12}$. Comme c'est un triacide il forme trois séries de sels: des sels neutres et des sels acides avec un et deux atomes d'hydrogène dans le reste acide. Les sels neutres de l'acide phosphorique sont appelés *orthophosphates* ou *phosphates* et les sels acides — *hydrophosphates*:

$Na_3PO_4$; $Ca_3(PO_4)_2$ — phosphates neutres ou trisubstitués

$Na_2HPO_4$; $CaHPO_4$ — hydrophosphates ou phosphates bisubstitués

$NaH_2PO_4$; $Ca(H_2PO_4)_2$ — dihydrophosphates ou phosphates monosubstitués

Les dihydrophosphates sont solubles dans l'eau. Parmi les hydrophosphates et les phosphates neutres seuls les sels des métaux alcalins et d'ammonium sont fortement solubles dans l'eau.

En solution aqueuse tous les phosphates s'hydrolysent. Les solutions des sels neutres des métaux alcalins ont une réaction fortement basique. Par exemple, le pH d'une solution à 1 % de $Na_3PO_4$ est égal à 12,1. Dans le cas des sels acides, l'hydrolyse s'accompagne d'une dissociation du reste acide (cf. § 92). Ainsi les solutions des hydrophosphates des métaux alcalins ont une réaction faiblement basique et celles des dihydrophosphates de ces métaux ont une réaction faiblement acide. Par exemple, le pH d'une solution à 1 % de $Na_2HPO_4$ est égal à 8,9 et celui d'une solution de $NaH_2PO_4$ est égal à 6,4.

Au laboratoire on peut préparer l'acide phosphorique par oxydation du phosphore par $HNO_3$ à 30 %. Cette réaction s'effectue suivant

l'équation

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$$

La fabrication industrielle de l'acide phosphorique est réalisée par deux procédés: le procédé d'extraction et le procédé thermique. Le procédé d'extraction consiste à traiter les phosphates naturels par l'acide sulfurique:

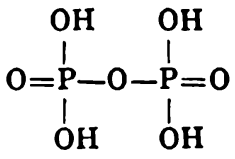
$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

L'acide phosphorique formé est d'abord séparé du sulfate de calcium par filtration, puis on le concentre par évaporation. Le procédé thermique consiste à réduire les phosphates naturels à l'état de phosphore libre; celui-ci est ensuite brûlé et l'anhydride phosphorique formé est dissous dans l'eau. L'*acide phosphorique « thermique »* est plus pur et plus concentré que l'acide obtenu par le premier procédé.

L'acide phosphorique, outre son utilisation pour la production d'engrais, est utilisé pour la fabrication de réactifs, de nombreuses substances organiques et pour le revêtement des métaux. Les phosphates de calcium et d'ammonium sont utilisés dans la fabrication d'émaux et en pharmacie.

Tous les autres acides phosphoriques résultent de l'association des tétraèdres $PO_4$. La plupart de ces acides n'ont pu être isolés et on ne les connaît qu'en mélange, en solutions aqueuses ou à l'état de sels. Suivant le mode d'association des groupements $PO_4$ en complexes, on distingue les acides *polyphosphoriques* et les acides *métaphosphoriques*. Les acides polyphosphoriques et leurs sels — les *polyphosphates* sont constitués par des chaînes — $PO_3$—O—$PO_3$—. Dans les acides métaphosphoriques et dans leurs sels, les *métaphosphates*, les tétraèdres $PO_4$ sont réunis en anneaux.

De tous les acides polyphosphoriques on n'a réussi à isoler à l'état de cristaux que l'acide le plus simple — l'*acide biphosphorique* (ou *pyrophosphorique*) $H_4P_2O_7$ dont les cristaux incolores fondent à 61 °C. L'ion $P_2O_7^{4-}$ est formé par deux tétraèdres $PO_4$ ayant un atome d'oxygène commun. La formule structurale de l'acide pyrophosphorique est:



L'acide pyrophosphorique présente une bonne solubilité dans l'eau; c'est un acide un peu plus fort que $H_3PO_4$($K_1 = 1{,}4\cdot10^{-1}$, $K_2 = 10^{-2}$, $K_3 = 2\cdot10^{-7}$, $K_4 = 4\cdot10^{-10}$). Ses sels sont les *biphosphates* ou *pyrophosphates*.

Les acides métaphosphoriques ont pour formule générale $H_nP_nO_{3n}$ avec $n$ compris entre 3 et 8. Néanmoins on caractérise souvent leur

composition par la formule simple $HPO_3$. Ces acides se présentent comme des masses vitreuses. Ils passent en solution sous forme de polymères à cycles fermés. Ces cycles se rompent avec le temps et la substance initiale laisse la place aux acides polyphosphoriques à chaînes. *Les acides métaphosphoriques sont toxiques.* On connaît les sels de ces acides appelés *métaphosphates.* Certains de ces sels, par exemple $Na_3P_3O_9$, $Na_4P_4O_{12}$, $Ca_3(P_3O_9)_2$ ont été isolés sous forme de cristaux. Les métaphosphates sont utilisés pour rendre l'eau plus douce et diminuer son action corrosive, pour enlever le tartre dans les chaudières; ils font également partie de certains détergents.

**148. Les engrais minéraux.** Nous avons mentionné plus haut que pour accroître le rendement de l'agriculture il était nécessaire d'enrichir le sol en éléments qui sont indispensables à la croissance des végétaux. Ces éléments sont introduits dans le sol sous forme d'*engrais organiques* (fumier, tourbe) et *minéraux* (produits des transformations chimiques de minerais naturels). La fabrication d'engrais minéraux est une des principales branches de l'industrie chimique.

Les engrais phosphatés sont parmi les principaux engrais minéraux utilisés en agriculture. Les composés naturels du phosphore — les phosphorites et les apatites, renferment le phosphore à l'état de phosphate neutre $Ca_3(PO_4)_2$ qui est insoluble et qui s'assimile mal par les plantes. Pour obtenir un engrais assimilable on soumet les phosphorites à des traitements chimiques qui transforment le sel neutre en sel acide. C'est ainsi que l'on prépare les engrais phosphatés les plus importants — le superphosphate, le superphosphate double et le précipité.

Pour préparer le *superphosphate* on mélange la phosphorite finement broyée avec l'acide sulfurique. Le mélange vigoureusement malaxé est introduit dans des chambres à action continue où s'effectue la réaction:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

On obtient ainsi un mélange de sulfate de calcium et de dihydrophosphate de calcium $Ca(H_2PO_4)_2$ qui est assez soluble dans l'eau. C'est ce mélange à l'état pulvérisé ou granulé qui porte le nom de superphosphate.

Le superphosphate ordinaire est un engrais relativement pauvre en substances nutritives.

Le *superphosphate double* est le produit de la décomposition du phosphate naturel par l'acide phosphorique:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

Ici il n'y a pas de sulfate de calcium, ce qui réduit les frais de transport et de mise en œuvre.

Le *précipité* est un engrais phosphaté renfermant l'hydrophosphate de calcium $CaHPO_4$, qui bien qu'insoluble dans l'eau se dissout dans les sols acides.

Ces différents engrais phosphatés sont dits engrais *simples* pour marquer qu'ils ne renferment qu'un seul des éléments indispensables aux cultures. Aussi les *engrais minéraux complets* ont plus de valeur, car ils renferment plusieurs substances nutritives. On en distingue plusieurs.

L'*ammophos* est préparé par interaction de l'acide phosphorique et de l'ammoniac. Selon le degré de neutralisation réalisé, on obtient soit le phosphate monoammonique $NH_4H_2PO_4$ ou le phosphate diammonique $(NH_4)_2HPO_4$.

Le *nitrophos* est un engrais renfermant de l'azote, du phosphore et du potassium. On le prépare en fondant ensemble de l'hydrophosphate d'ammonium $(NH_4)_2HPO_4$, du nitrate d'ammonium $NH_4NO_3$ et du chlorure (ou du sulfate) de potassium.

Avant la révolution de 1917, il n'y avait pratiquement pas de production d'engrais minéraux en Russie. Les quelques petites usines existantes ne produisaient, en 1913, que 89 mille tonnes au total. La construction de nouvelles usines commença en 1925-26 et se développa par la suite.

En 1977, il a été produit en U.R.S.S. 96.7 millions de tonnes d'engrais minéraux. La qualité des engrais produits est améliorée en donnant la préférence aux engrais complets.

Pour l'apport d'*oligo-éléments* voir § 200.

## Arsenic, antimoine et bismuth

**149. L'arsenic.** A l'état naturel l'arsenic se rencontre surtout à l'état de combinaison avec les métaux ou avec le soufre ; il est rare à l'état libre. L'écorce terrestre en renferme 0,0005 % (en masse).

On produit généralement l'arsenic à partir de l'*arsénopyrite* FeAsS. Lorsqu'on la chauffe dans l'air il se forme l'oxyde d'arsenic (III) $As_2O_3$ qui est ensuite réduit par le charbon en arsenic libre.

Tout comme le phosphore l'arsenic existe sous plusieurs variétés allotropiques. La variété la plus stable dans les conditions normales et à l'échauffement est l'*arsenic métallique* ou *arsenic gris*. Il se présente comme une masse cristalline friable d'une couleur gris de fer, qui sur les cassures présente un éclat métallique. La densité de l'arsenic gris est de 5,72 g/cm$^3$. Chauffé sous pression atmosphérique il se sublime. A la différence des autres variétés l'arsenic gris présente une conductibilité métallique.

L'arsenic est insoluble dans l'eau. A la température ordinaire il s'oxyde lentement à l'air, et brûle lorsqu'on élève la température en formant un oxyde blanc $As_2O_3$ et en répandant une odeur d'ail

caractéristique. Aux hautes températures l'arsenic entre directement en réaction avec de nombreux éléments. Les oxydants énergiques le transforment en acide arsénique. Par exemple:

$$2As + 5Cl_2 + 8H_2O = 2H_3AsO_4 + 10HCl$$

*L'arsenic libre et tous ses composés sont fortement toxiques.*

Dans les composés le degré d'oxydation de l'arsenic peut être égal à +5, +3 et —3.

L'*hydrure d'arsenic* ou *arsine* $AsH_3$ est un gaz incolore fortement toxique ayant une odeur d'ail; il est peu soluble dans l'eau. L'arsine apparaît dans les réactions de réduction de tous les composés d'arsenic par l'hydrogène. Par exemple:

$$As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 = 2AsH_3\uparrow + 6ZnSO_4 + 3H_2O$$

L'arsine est relativement instable et se décompose au chauffage en arsenic libre et en hydrogène. Cette propriété de l'arsine est mise à profit pour déceler la présence de l'arsenic dans toute substance. La substance étudiée est soumise à l'action d'un réducteur; si la substance renferme un composé d'arsenic ou de l'arsenic libre, il se forme de l'arsine $AsH_3$. Les produits de la réduction sont alors chauffés, l'arsine se décompose et l'arsenic dégagé se condense sur les parties froides de l'appareil en formant une couche noire caractéristique — le « miroir d'arsenic ».

L'arsenic se combine à certains métaux pour former des composés appelés *arséniures*; dans de nombreux cas on peut considérer les arséniures comme des produits de la substitution de l'hydrogène de l'arsine par les atomes métalliques, par exemple $Cu_3As$, $Ca_3As_2$.

Avec l'oxygène l'arsenic forme deux oxydes: $As_2O_3$ et $As_2O_5$.

L'*oxyde d'arsenic* (III) ou *anhydride arsénieux* $As_2O_3$ se forme par combustion de l'arsenic à l'air ou par calcination de minerais arséniés. C'est une substance de couleur blanche que l'on appelle *arsenic blanc*. Cet oxyde est peu soluble dans l'eau; à 15 °C une solution saturée n'en contient que 1,5 %. Lors de sa dissolution dans l'eau l'oxyde d'arsenic (III) réagit avec elle pour donner l'hydroxyde d'arsenic (III) ou acide arsénieux:

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2As(OH)_3$$

L'hydroxyde d'arsenic (III) est une substance amphotère dont le caractère acide est dominant.

L'*acide ortho-arsénieux* (ou *arsénieux*) $H_3AsO_3$ n'a pas été obtenu à l'état libre, mais n'existe qu'en solution aqueuse où s'établit l'équilibre:

$$H_3AsO_3 \rightleftharpoons H_2O + HAsO_2$$

Cet équilibre est fortement déplacé à droite, ce qui signifie que la forme principale est l'*acide méta-arsénieux* $HAsO_2$. La constante de dissociation de cet acide est $K = 6 \cdot 10^{-10}$. Lorsqu'on fait agir des

alcalis sur $As_2O_3$, on obtient les sels de l'acide arsénieux — les *arsénites*, par exemple

$$As_2O_3 + 6KOH = 2K_3AsO_3 + 3H_2O$$

Les composés d'arsenic (III) manifestent des propriétés réductrices; lorsqu'on les oxyde on obtient des composés d'arsenic (V).

Dans les conditions normales l'*acide arsénique* $H_3AsO_4$ est une substance solide, facilement soluble dans l'eau. C'est un acide presque aussi fort que l'acide phosphorique. Ses sels, les *arséniates*, ressemblent beaucoup aux phosphates. On connaît également les acides méta- et diarséniques. Par calcination de l'acide arsénique on obtient l'*oxyde d'arsenic* (V) ou *anhydride arsénique* $As_2O_5$ qui se présente comme une masse vitreuse de couleur blanche.

Les propriétés acides de l'acide arsénique sont notablement plus marquées que celles de l'acide arsénieux; c'est une illustration des considérations générales que nous avons développées au § 122 et selon lesquelles une augmentation du degré d'oxydation de l'élément s'accompagne d'un renforcement des propriétés acides de ses hydroxydes et d'une atténuation de leurs propriétés basiques.

Comme l'acide arsénique est tribasique, il forme des sels neutres (*arséniates*) et des sels acides (*hydro-* et *dihydroarséniates*), par exemple $Na_3AsO_4$, $Na_2HAsO_4$, $NaH_2AsO_4$.

En milieu acide l'acide arsénique et les arséniates sont des oxydants.

Nous avons noté au § 99 que les potentiels d'électrode des processus auxquels participent l'eau, les ions hydrogène ou les ions hydroxyles sont d'autant plus grands que la solution est plus acide. Cela signifie que si le processus électrochimique fait intervenir l'eau ou les produits de sa dissociation, les propriétés oxydantes d'un oxydant sont plus manifestes en milieu acide et les propriétés réductrices d'un réducteur sont plus marquées en milieu basique. Cette règle générale se retrouve dans le cas des composés d'arsenic. L'acide arsénique et ses sels interagissent en milieu acide avec des réducteurs en se transformant en acide arsénieux ou en arsénites. Par exemple:

$$K_3AsO_4 + 2KI + H_2SO_4 = K_3AsO_3 + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Le processus de réduction correspondant se laisse décrire par l'équation

$$AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2e^- = AsO_3^{3-} + H_2O$$

et le processus d'oxydation par l'équation

$$2I^- = I_2 + 2e^-$$

Cet exemple montre que la réduction fait intervenir l'eau et les ions $H^+$, tandis que l'oxydation s'en passe. Il en résulte que le pH du milieu n'influe que sur le potentiel du processus de réduction: plus le pH du milieu est petit, plus ce potentiel est grand et plus le pouvoir oxydant de l'ion $AsO_4^{3-}$ est grand.

Mais en milieu basique l'acide arsénieux et ses sels s'oxydent aisément et se transforment en arséniates, par exemple:

$$K_3AsO_3 + I_2 + 2KOH = K_3AsO_4 + 2KI + H_2O$$

Le processus de réduction correspond à l'équation

$$I_2 + 2e^- = 2I^-$$

et le processus d'oxydation à l'équation

$$AsO_3^{3-} + 2OH^- = AsO_3^{3-} + H_2O + 2e^-$$

Dans ce cas l'eau et les ions $OH^-$ ne participent qu'au processus d'oxydation et le pH du milieu n'influe que sur le potentiel du processus d'oxydation : plus le pH est grand, plus petit est ce potentiel et plus les propriétés réductrices de l'ion $AsO_3^{3-}$ sont notables.

Ces considérations montrent que le sens d'évolution des réactions d'oxydoréduction avec participation de l'eau et de ses produits de dissociation peut s'inverser lorsqu'on passe d'un milieu acide à un milieu basique.

*Les sulfures d'arsenic.* Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution d'acide arsénieux acidulée par l'acide chlorhydrique, on voit apparaître un précipité de sulfure d'arsenic (III) $As_2S_3$ de couleur jaune qui est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Les réactions qui se produisent se laissent décrire par les équations

$$H_3AsO_3 + 3HCl \rightleftarrows AsCl_3 + 3H_2O$$

$$2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 6HCl$$

De même on peut obtenir un précipité jaune de sulfure d'arsenic (V) $As_2S_5$ par action de l'hydrogène sulfuré sur une solution d'acide arsénique en présence d'acide chlorhydrique :

$$H_3AsO_4 + 5HCl \rightleftarrows AsCl_5 + 4H_2O$$

$$2AsCl_5 + 5H_2S = As_2S_5\downarrow + 10HCl$$

L'interaction des sulfures d'arsenic avec les sulfures des métaux alcalins $Na_2S$, $K_2S$ ou avec le sulfure d'ammonium $(NH_4)_2S$ conduit à la formation de sels de l'acide *sulfo-arsénieux* ($H_3AsS_3$) ou de l'acide *sulfo-arsénique* ($H_3AsS_4$), qui sont solubles dans l'eau. Les acides $H_3AsS_3$ et $H_3AsS_4$ peuvent être considérés comme des oxyacides d'arsenic où tout l'oxygène aurait été remplacé par du soufre :

$$As_2S_3 + 3Na_2S = \underset{\text{thio-arsénite de sodium}}{2Na_3AsS_3}$$

$$As_2S_5 + 3Na_2S = \underset{\text{thio-arséniate de sodium}}{2Na_3AsS_4}$$

L'arsenic libre ne trouve que peu d'applications, mais ses composés sont utilisés en médecine et en agriculture en qualité d'*insecticides.*

L'oxyde d'arsenic (III) est utilisé comme poison pour l'extermination des rongeurs.

**150. L'antimoine.** A l'état naturel l'antimoine se trouve le plus souvent à l'état de composés sulfurés — la *stibine* ou *antimonite* $Sb_2S_3$. Bien que sa teneur dans l'écorce terrestre soit faible [0,00005 % (en masse)], l'antimoine était connu dès la plus haute antiquité. Cela tient à ce que la stibine est très répandue et qu'il est facile d'en extraire l'antimoine. Par calcination à l'air la stibine est transformée en oxyde $Sb_2O_3$ qui, réduite par le charbon, fournit l'antimoine libre.

L'antimoine libre se présente sous forme de cristaux argentés, à éclat métallique, d'une densité de 6,68 g/cm$^3$. L'antimoine, bien qu'ayant un aspect métallique, est friable et présente des conductibilités électrique et thermique bien plus mauvaises que celles des métaux. En plus de la variété cristalline, on connaît d'autres variétés allotropiques de l'antimoine.

L'antimoine sert comme élément d'addition pour accroît re la dureté de certains alliages métalliques. L'alliage constitué par l'antimoine, le plomb et une petite quantité d'étain est appelé *métal typographique*, car il est utilisé pour les lettres d'imprimerie. L'alliage d'antimoine et de plomb (de 5 à 15 % de Sb) est utilisé pour la fabrication des plaques d'accumulateur, des tôles et des tubes pour l'industrie chimique. Il sert également au dopage du germanium semiconducteur pour contrôler ses propriétés physiques.

Dans ses composés l'antimoine se comporte à la façon de l'arsenic, mais s'en distingue par son caractère plus métallique.

La *stibine* ou *hydrure d'antimoine* $SbH_3$ est un gaz toxique qui se forme dans les mêmes conditions que l'arsine. Au chauffage il se décompose encore plus rapidement que l'arsine en donnant de l'hydrogène et de l'antimoine.

L'antimoine se combine aux métaux pour former des *antimoniures* que l'on peut considérer comme les produits de la substitution de l'hydrogène de la stibine par des atomes métalliques. Dans ces composés, comme dans $SbH_3$, le degré d'oxydation de l'antimoine est égal à —3. Certains antimoniures, tels que AlSb, GaSb et InSb sont des semiconducteurs et trouvent des applications en électronique.

L'*oxyde d'antimoine* (III) ou *anhydride antimonieux* $Sb_2O_3$ est un oxyde typiquement amphotère dont les propriétés basiques prédominent légèrement. Il se dissout dans les acides forts, les acides sulfurique et chlorhydrique par exemple, en formant des sels d'antimoine (III):

$$Sb_2O_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

L'oxyde d'antimoine (III) se dissout également dans les alcalis en formant des sels de l'acide antimonieux $H_3SbO_3$ ou de l'acide méta-antimonieux $HSbO_2$:

$$Sb_2O_3 + 2NaOH = 2NaSbO_2 + H_2O$$

L'*acide antimonieux* ou *hydroxyde d'antimoine* (III) $Sb(OH)_3$ s'obtient sous forme d'un précipité blanc par action des alcalis sur les sels d'antimoine (III):

$$SbCl_3 + 3NaOH = Sb(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

Le précipité se dissout facilement aussi bien dans un excès d'alcali que dans des acides.

Les sels d'antimoine (III) en tant que sels d'une base faible s'hydrolysent en solution aqueuse en donnant des sels basiques:

$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons Sb(OH)_2Cl + 2HCl$$

Le sel basique $Sb(OH)_2Cl$ est instable et se décompose en perdant une molécule d'eau:

$$Sb(OH)_2Cl = SbOCl\downarrow + H_2O$$

Dans le sel SbOCl, le groupement SbO se comporte comme un métal monovalent. Ce groupement est appelé *antimonyle*. Le sel basique obtenu est le *chlorure d'antimonyle* ou *chloroxyde d'antimoine*.

L'*oxyde d'antimoine* (V) ou *anhydride antimonique* $Sb_2O_5$ se caractérise par des propriétés acides; on lui fait correspondre l'acide antimonique qui en solution aqueuse existe sous plusieurs formes différentes. Les sels de cet acide sont les *antimoniates*.

Les *sulfures d'antimoine* $Sb_2S_3$ et $Sb_2S_5$ ont des propriétés analogues à celles des sulfures d'arsenic. Ce sont des substances d'une couleur rouge orangé; ils se dissolvent dans les sulfures des métaux alcalins et d'ammonium en formant des thiosels. Les sulfures d'antimoine sont utilisés dans la fabrication des allumettes et dans l'industrie du caoutchouc.

**151. Le bismuth.** Le dernier élément du sous-groupe étudié — le bismuth, se caractérise par une prédominance des propriétés métalliques sur les propriétés non métalliques et peut être assimilé à un métal.

Le bismuth est un élément peu répandu dans la nature; sa teneur dans l'écorce terrestre n'est que de 0,00002 % (en masse). On le trouve dans la nature à l'état libre et sous forme de composés tels que le *bismuth ocre* $Bi_2O_3$ et la *bismuthine* $Bi_2S_3$.

A l'état libre c'est un métal friable d'un blanc gris un peu rougeâtre, de densité 9,8 g/cm$^3$. On l'utilise aussi bien à l'état pur qu'en alliages. Le bismuth pur est surtout utilisé en qualité de caloporteur dans les réacteurs atomiques. Il forme avec quelques métaux des alliages fusibles; par exemple les alliages du bismuth avec le plomb, l'étain et le cadmium fondent à 70 °C. Ces alliages sont utilisés notamment dans les extincteurs automatiques qui se déclenchent dès que le bouchon en cet alliage fond sous l'action de la chaleur ambiante. On en fait également des alliages de soudure.

Le bismuth ne s'oxyde pas à l'air à la température ambiante, mais brûle lorsqu'on le chauffe en formant l'oxyde de bismuth $Bi_2O_3$. Il n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique dilué, mais l'acide nitrique dilué et l'acide sulfurique concentré chaud le dissolvent:

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$
$$2Bi + 6H_2SO_4 = Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

L'*hydrure de bismuth* $BiH_3$ est tellement instable qu'elle se décompose à la température ambiante.

L'*oxyde de bismuth* (III) $Bi_2O_3$ résulte de la calcination du bismuth à l'air ou de la décomposition du nitrate de bismuth. Il a un caractère basique et se dissout dans les acides en formant des sels de bismuth (III).

L'*hydroxyde de bismuth* (III) $Bi(OH)_3$ s'obtient sous forme d'un précipité blanc lorsqu'on fait agir un alcali sur un sel de bismuth soluble :

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 \downarrow + 3NaNO_3$$

L'hydroxyde de bismuth (III) est une base très faible, aussi les sels de bismuth (III) s'hydrolysent-ils en donnant des sels basiques peu solubles dans l'eau.

Le *nitrate de bismuth* $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ se dépose sous forme de cristaux dans les solutions préparées par dissolution du bismuth dans l'acide nitrique. Ils se dissolvent dans une petite quantité d'eau acidulée par l'acide nitrique. Lorsque la solution est diluée par de l'eau, le nitrate s'hydrolyse et il se produit une précipitation de sels basiques dont la composition dépend des conditions expérimentales. Souvent apparaît le sel $BiONO_3$. Le radical BiO appelé *bismuthyle* se comporte comme un métal monovalent :

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons BiONO_3 + 2HNO_3$$

Le *chlorure de bismuth* $BiCl_3$ est une substance cristalline hygroscopique qui s'hydrolyse en donnant du chlorure de bismuthyle BiOCl.

Le *sulfure de bismuth* $Bi_2S_3$ apparaît sous forme d'un précipité brun-noir par action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions des sels de bismuth. Ce précipité est insoluble dans les sulfures de métaux alcalins et d'ammonium ; à la différence de l'arsenic et de l'antimoine, le bismuth ne forme pas de thiosels.

Les composés de bismuth (III) sont utilisés en médecine et en médecine vétérinaire.

En faisant agir des oxydants très énergiques sur les composés de bismuth (III) on peut obtenir des composés de bismuth (V). Les composés les plus importants sont les *bismuthates* qui sont les sels de l'acide bismuthique que l'on n'a pas réussi à isoler, par exemple le bismuthate de potassium $KBiO_3$. Ces composés sont des oxydants très énergiques.

CHAPITRE XV

# LE SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU QUATRIÈME GROUPE

Le sous-groupe principal du groupe IV du système périodique comporte cinq éléments: *carbone*, *silicium*, *germanium*, *étain* et *plomb*.

Lorsqu'on passe du carbone au plomb, les dimensions des atomes augmentent et on peut s'attendre à ce que l'aptitude à capter les électrons diminue et que de ce fait les propriétés non métalliques iront en s'atténuant et les atomes céderont des électrons plus facilement. En effet, déjà le germanium manifeste des propriétés métalliques, tandis que chez l'étain et le plomb les propriétés métalliques prédominent. Ainsi ce ne sont que les deux premiers éléments qui

*Tableau 31*

**Propriétés du carbone et des éléments analogues**

| | Carbone * | Silicium | Germanium | Etain | Plomb |
|---|---|---|---|---|---|
| Configuration de la couche électronique externe de l'atome | $2s^22p^2$ | $3s^23p^2$ | $4s^24p^2$ | $5s^25p^2$ | $6s^26p^2$ |
| Energie d'ionisation de l'atome $E \rightarrow E^+$, eV | 11,26 | 8,15 | 7,90 | 7,34 | 7,42 |
| Electronégativité relative | 2,5 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,9 |
| Rayon atomique, nm | 0,077 | 0,134 | 0,139 | 0,158 | 0,175 |
| Enthalpie standard d'atomisation à 25 °C, kJ/mole | 715,0 | 451,9 | 379,1 | 302,1 | 195,0 |
| Température de fusion, °C | 3750 ** | 1420 *** | 936 | 231,9 | 327,4 |
| Température d'ébullition, °C | ... | 3300 | 2850 | 2620 | 1745 |
| Densité, g/cm³ | Diamant 3,52 Graphite 2,26 | 2,33 *** | 5,32 | Blanc 7,29 Gris 5,85 | 11,34 |

* A l'état standard le carbone existe sous forme de graphite.
** A une pression de 12 MPa.
*** Silicium cristallin.

sont des éléments non métalliques, le germanium pouvant être classé aussi bien parmi les non-métaux que parmi les métaux, l'étain et le plomb étant des métaux.

Les degrés d'oxydation propres aux éléments de ce sous-groupe sont +2 et +4. Les composés du carbone et du silicium où le degré d'oxydation de ces éléments est égal à +2 sont peu nombreux et relativement instables.

Quelques propriétés des éléments du sous-groupe principal du groupe IV et des corps simples correspondants sont représentées dans le tableau 31.

## Le carbone

**152. Etat naturel.** A l'état naturel on trouve le carbone tant à l'état libre qu'à l'état de composés. Le carbone libre se trouve sous deux formes: diamant et graphite. Les diamants se présentent comme des cristaux isolés ou de petits agrégats dont la masse est comprise entre quelques millièmes et quelques dixièmes de gramme. Le plus gros diamant qui ait été trouvé pesait 621,2 g. Les cristaux de diamant sont parfois colorés par des impuretés. Les gisements de diamants les plus importants se trouvent en Afrique (Zaïre, République d'Afrique du Sud), au Brésil et en Inde.

Les gisements de graphite les plus importants ont été constitués par action de hautes températures et de hautes pressions sur la houille. On trouve des gisements de graphite dans diverses régions de l'U.R.S.S.

Le charbon, qui est également constitué par du carbone, s'obtient par des procédés artificiels. On trouve cependant dans la nature des substances dont la composition est proche de celle du charbon. Ce sont les houilles dont on trouve d'importants gisements en différentes parties du globe. Certaines sortes de houille renferment jusqu'à 99 % de carbone.

Les composés du carbone sont très répandus. En plus des houilles on trouve dans les profondeurs de la Terre d'importantes nappes de pétrole, qui est un mélange complexe de composés carbonés, principalement des hydrocarbures. On trouve dans l'écorce terrestre des quantités énormes de sels de l'acide carbonique, particulièrement du carbonate de calcium. L'air renferme toujours du gaz carbonique. Enfin les organismes végétaux et animaux sont constitués par des substances dont le constituant principal est le carbone. Ainsi c'est l'un des éléments les plus répandus sur la Terre, bien que sa teneur dans l'écorce terrestre ne soit que de 0,1 % (en masse) environ.

Par le nombre et la variété de ses composés, le carbone occupe parmi tous les autres éléments une place exceptionnelle. Actuellement le nombre de composés de carbone connus est estimé à deux millions environ, tandis que le nombre de composés de tous les autres éléments ne se monte qu'à quelques centaines de milliers.

La multitude des composés du carbone résulte de l'aptitude de ses atomes à se lier les uns aux autres en formant de longues chaînes ou des anneaux (§ 162).

**153. Allotropie du carbone.** A l'état libre le carbone existe sous forme de diamant qui cristallise dans le système cubique, et sous forme de graphite qui a un réseau hexagonale. Les variétés de carbone telles que le charbon de bois, le coke, le noir de carbone (la suie) ont une structure non ordonnée. Par voie artificielle on a produit la *carbine* et la *polycumulène*, de nouvelles variétés de carbone constituées par des polymères linéaires, l'un du type ... $-C \equiv C -$ $-C \equiv C-$..., et l'autre du type ...$= C = C = C =$ .... La carbine possède des propriétés semiconductrices. Lorsqu'on la chauffe fortement à l'abri de l'air, elle se transforme en graphite.

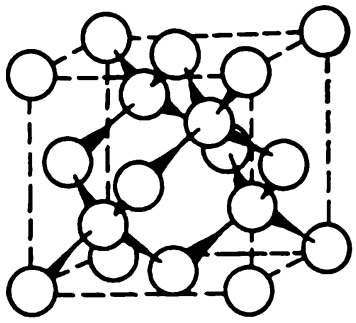


Fig. 118. Structure du diamant.
Les flèches représentent les liaisons entre les atomes dans les tétraèdres.

Le *diamant* est une substance incolore, transparente, très réfringente. Il cristallise avec un réseau cubique à faces centrées. La moitié des atomes est disposée aux sommets et aux centres des faces d'un cube et l'autre moitié aux sommets et au centre des faces d'un second cube qui est déplacé par rapport au premier dans la direction d'une diagonale spatiale. Dans le diamant les atomes de carbone se trouvent dans un état d'hybridation $sp^3$ et forment un réseau tridimensionnel de tétraèdres à liaisons covalentes *. La distance entre les atomes dans les tétraèdres est égale à 0,154 nm. La structure du diamant est représentée sur la figure 118.

De tous les corps simples c'est le diamant qui contient le plus grand nombre d'atomes par unité de volume, ce qui revient à dire que dans le diamant l'empilement des atomes est très dense. Ce fait ainsi que la solidité des liaisons tétraédriques déterminent la très grande dureté du diamant qui est la plus grande de tous les corps. Aussi l'utilise-t-on largement pour les besoins industriels; près de 80 % de tous les diamants extraits sont utilisés à des fins industrielles, notamment pour l'usinage de matériaux durs, pour le forage des roches. Le diamant, tout en ayant une très grande dureté, est fragile. La poudre que l'on obtient par broyage des diamants sert au polissage des pierres précieuses et des diamants eux-mêmes. Les diamants transparents convenablement taillés et polis sont utilisés en bijouterie (*brillants*).

---

* Ce mode de répartition tétraédrique des liaisons entre les atomes de carbone se retrouve dans les hydrocarbures saturés et leurs dérivés (voir § 162).

Vu la grande valeur des diamants, on a cherché à élaborer des procédés pour transformer le graphite en diamant. Mais ce n'est qu'en 1955, en soumettant le graphite à une très haute pression ($\sim 10^{10}$ Pa) et à une très haute température (3000 °C) que des savants américains et suédois réussirent à préparer des diamants synthétiques. En U.R.S.S. on a mis également au point un procédé de préparation des diamants et depuis 1961 ils sont fabriqués à l'échelle industrielle. En 1969, on a mis au point un procédé de fabrication de diamants filiformes, et ce à pression normale. Les cristaux filiformes ou « whiskers » ont une structure cristalline ne comportant pratiquement pas de défauts de structure et possèdent de ce fait une très grande résistance mécanique.

Si on porte le diamant à température élevée dans une atmosphère d'oxygène, il se consume en formant du bioxyde de carbone. Si on le chauffe fortement à l'abri de l'air, il se transforme en graphite.

Le *graphite* se présente sous forme de cristaux gris-noir à faible éclat métallique. Il a une structure lamellaire. Tous les atomes de carbone se trouvent dans un état d'hybridation $sp^2$ ; chaque atome établit trois liaisons covalentes $\sigma$ avec ses plus proches voisins, les angles de valence étant égaux à 120°. Il en résulte un réseau plan constitué par des hexagones réguliers aux sommets desquels se trouvent les noyaux des atomes de carbone. La distance entre noyaux voisins est égale à 0,1415 nm.

A l'établissement des liaisons $\sigma$ participent trois électrons de chaque atome de carbone. Le quatrième électron périphérique occupe l'orbitale $2p$ ne participant pas à l'hybridation. Ces nuages électroniques non hybridisés des atomes de carbone sont orientés perpendiculairement au plan des couches atomiques et forment par interpénétration mutuelle des liaisons $\pi$ délocalisées *. La structure du graphite est représentée sur la figure 119.

Les couches successives d'atomes de carbone se trouvent dans le cristal de graphite à assez grande distance les unes des autres (0,335 nm) ; cette grande distance de séparation indique que les forces de liaison entre atomes de carbone appartenant à des couches contiguës sont faibles. Ces liaisons sont essentiellement assurées par des forces de Van der Waals, mais avec une contribution de la liaison métallique réalisée grâce à une « collectivisation » des électrons par tous les atomes du cristal **. C'est ce qui explique les valeurs relativement grandes des conductibilités électrique et calorifique du graphite, aussi bien le long des plans atomiques que dans la direction perpendiculaire.

La structure cristalline du graphite détermine une forte anisotropie de ses propriétés. Ainsi la conductibilité calorifique du graphite

* Ce même mécanisme assure les liaisons $\sigma$ et $\pi$ dans la molécule de benzène. Ces liaisons sont étudiées au § 167.

** La liaison métallique sera définie au § 190.

est égale à 4,0 J/(cm·s·K) dans une direction parallèle aux plans atomiques et à 0,79 J/(cm·s·K) dans une direction perpendiculaire. La résistance électrique parallèlement aux plans atomiques est $10^4$ fois plus petite que dans la direction perpendiculaire à ces plans.

Etant donné que les forces de liaison entre les couches atomiques sont faibles, ces couches se laissent aisément séparer les unes des autres, de sorte que la résistance mécanique du graphite est petite. Si on essaie de tracer un trait sur le papier avec un morceau de graphite, on en voit une trace grise constituée par des microlamelles du graphite. De là vient l'emploi du graphite dans les crayons.

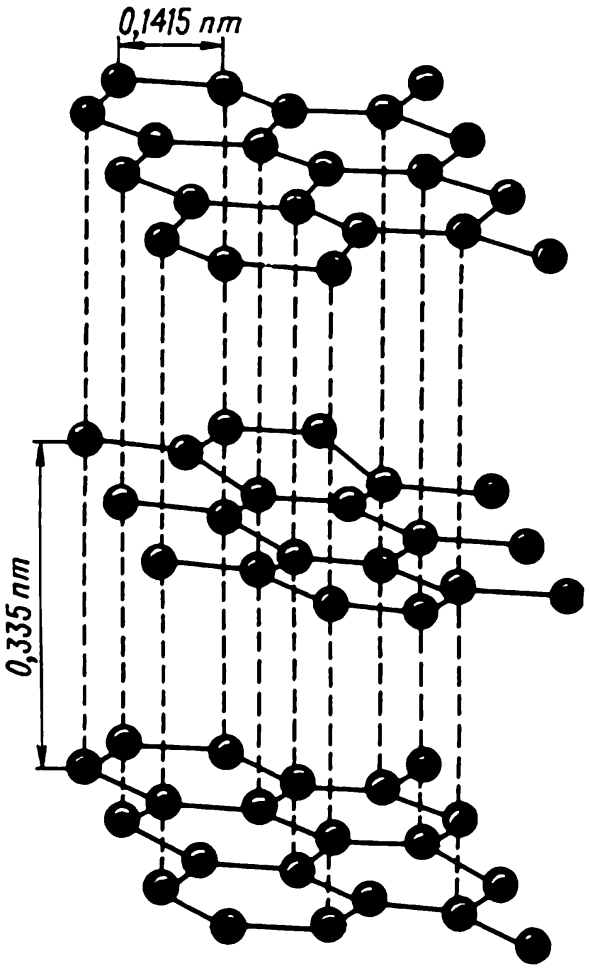


Fig. 119. Structure du graphite.

A l'air le graphite ne s'enflamme pas même porté au rouge, mais se consume aisément dans l'oxygène pur en formant du bioxyde de carbone.

Du fait de sa grande conductibilité électrique, le graphite est utilisé en qualité d'électrodes. En mélangeant le graphite à de l'argile, on peut en fabriquer des creusets réfractaires pour fondre les métaux. Mélangé à de l'huile, le graphite peut être utilisé comme lubrifiant; les microlamelles de graphite remplissant les creux de la pièce lubrifiée aplanissent sa surface et favorisent le glissement. Le graphite est également mis en œuvre comme ralentisseur des neutrons dans les réactions nucléaires.

A côté du graphite naturel l'industrie utilise le graphite artificiel. On produit du graphite artificiel à partir des houilles de très bonne qualité. La graphitisation de la houille se produit à 3000 °C dans des fours électriques à l'abri de l'air. Le graphite naturel et surtout le graphite artificiel servent de base à des matériaux pour l'industrie chimique. Ces matériaux présentant une grande stabilité

chimique sont utilisés pour les revêtements, les conduites, etc., d'équipements chimiques.

Le graphite est thermodynamiquement stable dans un large intervalle de température et de pression, en particulier dans les conditions ordinaires. C'est pour cela que dans les calculs thermodynamiques on choisit le graphite comme état standard du carbone. Le diamant n'est thermodynamiquement stable qu'aux très hautes pressions (supérieures à $10^9$ Pa). Néanmoins la vitesse de la transformation du diamant en graphite ne devient notable qu'au-dessus de 1000 °C; à 1750 °C cette transformation devient rapide.

Le *carbone « amorphe »* (le *charbon*). Lorsqu'on chauffe à l'abri de l'air un composé carboné, on voit apparaître une masse noire que l'on appelle carbone « amorphe » ou charbon. Cette variété du carbone est constituée par de petits cristaux ayant la structure du graphite mais désordonnée. Le charbon est soluble dans les métaux fondus, par exemple le fer, le nickel, le platine. La densité du charbon est comprise entre 1,8 et 2,1 g/cm$^3$.

Les propriétés des charbons diffèrent en fonction de la substance dont ils proviennent, ainsi que des conditions de leur préparation. Ils renferment toujours des impuretés qui affectent fortement leurs propriétés. Les sortes techniques du charbon les plus importantes sont : le *coke*, le *charbon de bois*, le *charbon animal* et le *noir de carbone*.

Le *coke* s'obtient par distillation sèche de la houille; on l'utilise surtout en métallurgie pour l'extraction du métal de son minerai.

Le *charbon de bois* s'obtient en chauffant le bois à l'abri de l'air. On récupère simultanément des produits de valeur se dégageant lors de cette distillation sèche : alcool méthylique, acide acétique, etc. Le charbon de bois trouve des applications en métallurgie et en forgerie.

Ayant une structure poreuse, le charbon de bois possède un grand pouvoir adsorbant.

On peut observer l'adsorption des gaz par le charbon en procédant de la manière suivante. Remplissons d'ammoniac un tube de verre fermé à une extrémité et immergeons l'extrémité ouverte dans un récipient rempli de mercure (fig. 120). Prenons un morceau de charbon de bois venant d'être chauffé dans la flamme d'un bec à gaz et immergeons-le dans le bain de mercure en s'arrangeant pour le faire entrer dans le tube de verre rempli d'ammoniac. Le charbon émerge dans le tube à la surface du mercure et on voit aussitôt monter la colonne de mercure dans le tube, le charbon ayant absorbé l'ammoniac qui s'y trouvait.

Les gaz sont particulièrement bien adsorbés par les charbons dits *actifs* (§ 109). Les charbons actifs sont utilisés pour assurer l'adsorption des vapeurs de liquides volatils contenues dans l'air ou dans des mélanges gazeux, dans les masques à gaz, ainsi qu'en qualité de catalyseurs dans certains processus chimiques.

Le charbon est capable d'adsorber non seulement des gaz, mais aussi des substances dissoutes. Cette dernière propriété des charbons a été mise en évidence dès le XVIII$^{e}$ siècle par le chimiste russe Lovic.

Le *charbon animal* (ou *noir animal*) provient de la calcination des os dégraissés. Il renferme de 7 à 11 % de carbone et près de 80 % de phosphate de calcium et d'autres sels. Le charbon animal a un très grand pouvoir d'absorption surtout pour les colorants organiques ; on l'utilise pour extraire les colorants des solutions.

Le *noir de carbone* est le carbone « amorphe» le plus pur. Dans l'industrie on le prépare par décomposition thermique du méthane et par combustion, en présence d'une quantité dosée d'air, de l'essence de térébenthine, du goudron et d'autres substances riches en carbone. Le noir de carbone sert à préparer des peintures noires (encre de Chine, encres d'imprimerie) ainsi que dans la fabrication du caoutchouc.

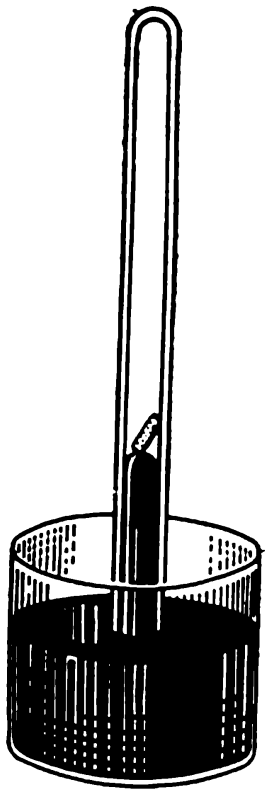


Fig. 120. Dispositif servant à la démonstration de l'absorption de l'ammoniac par le charbon.

**154. Propriétés chimiques du carbone. Les carbures.** A température ordinaire le charbon, le graphite et surtout le diamant sont des substances chimiquement inertes. Lorsqu'on les chauffe, leur activité chimique augmente ; ainsi le charbon se combine aisément à l'oxygène et se comporte comme un réducteur énergique. Le processus fondamental de la métallurgie, qui est l'extraction des métaux de leurs minerais, s'effectue par réduction des oxydes métalliques par le charbon (ou par l'oxyde de carbone).

Le carbone se combine à l'oxygène en donnant, d'une part, le *bioxyde de carbone* $CO_2$, qu'on appelle souvent anhydride carbonique, et d'autre part, l'*oxyde de carbone* (II) ou le monoxyde CO.

A très hautes températures le carbone se combine à l'hydrogène, au soufre, au silicium, au bore et à de nombreux métaux. On notera que le charbon entre en réaction plus facilement que le graphite et le diamant.

Les composés que forme le carbone avec les métaux ou d'autres éléments, qui par rapport au carbone sont électropositifs, sont appelés *carbures*. On les prépare en calcinant les métaux ou leurs oxydes avec du charbon.

Les carbures sont des substances cristallines ; la nature des liaisons chimiques est différente suivant les carbures. Ainsi les carbures

des métaux des sous-groupes principaux des groupes I, II et III du système périodique sont des composés salins où prédomine la liaison ionique; exemples: les carbures d'aluminium $Al_4C_3$ et de calcium $CaC_2$. Le premier de ces carbures peut être considéré comme étant le produit de la substitution dans le méthane $CH_4$ des atomes d'hydrogène par l'aluminium, et le second comme dérivant par substitution de l'acétylène $C_2H_2$. Effectivement, on obtient du méthane lorsqu'on fait réagir le carbure d'aluminium avec l'eau:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4 \uparrow$$

de même on obtient de l'acétylène dans le cas du carbure de calcium:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow$$

Dans les carbures de silicium SiC (cf. § 178) et de bore $B_4C$ les liaisons entre les atomes sont covalentes. Ces carbures se caractérisent par une grande dureté, sont thermiquement réfractaires et chimiquement inertes.

La plupart des métaux des sous-groupes latéraux des groupes IV à VIII de la classification périodique forment des carbures; comme la liaison chimique y est de type métallique (cf. § 190), ces carbures ressemblent par certaines propriétés aux métaux, par exemple ils présentent une grande conductibilité électrique. Ils se caractérisent aussi par une grande dureté et de hauts points de fusion. Les carbures de ce groupe trouvent des applications industrielles.

La plupart des propriétés utiles des fontes et des aciers sont dues à la présence du carbure de fer $Fe_3C$ (cf. § 238).

**155. Le bioxyde de carbone et l'acide carbonique.** Le bioxyde de carbone $CO_2$ se forme constamment dans la nature par oxydation des substances organiques (putréfaction des restes végétaux et animaux, respiration, combustion des combustibles). De grandes quantités de $CO_2$ se dégagent des fentes dans les terrains volcaniques et des sources d'eaux minérales.

Au laboratoire on peut préparer le bioxyde de carbone en faisant agir de l'acide chlorhydrique sur du marbre $CaCO_3$ dans l'appareil de Kipp:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Dans l'industrie, de grandes quantités de $CO_2$ sont dégagées par la calcination de la pierre calcaire:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

Dans les conditions ordinaires, le bioxyde de carbone est un gaz incolore, près de 1,5 fois plus lourd que l'air, ce qui permet de le transvaser comme un liquide. Dans les conditions normales, la masse de 1 l de $CO_2$ est égale à 1,98 g. Le bioxyde de carbone est peu soluble dans l'eau : à 20 °C un volume d'eau ne dissout que 0,88 volume de $CO_2$

et à 0 °C 1,7 volume. Le bioxyde de carbone est utilisé pour la préparation de la soude Solvay, de l'urée, de sels de l'acide carbonique, pour production de boissons gazeuses et d'eaux minérales.

Le bioxyde de carbone se liquéfie à la température ordinaire sous une pression d'environ 0,6 MPa. Le bioxyde de carbone liquide est conservé en bouteilles d'acier. Lorsqu'on le déverse de ces bouteilles, son évaporation s'accompagne d'une absorption de chaleur tellement importante qu'il se condense en une masse solide neigeuse qui se sublime sans fondre à —78,5 °C. Le bioxyde de carbone solide, appelé *glace sèche*, est utilisé pour la réfrigération des denrées périssables, pour la fabrication et la conservation des glaces et dans tous les cas où une basse température doit être obtenue.

Les solutions aqueuses de $CO_2$ ont un goût et une réaction légèrement acides qui sont dus à la présence dans la solution de petites quantités d'acide carbonique $H_2CO_3$; celui-ci se forme selon l'équation :

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Cela montre que le bioxyde de carbone est l'anhydride de l'acide carbonique.

Dans la réaction ci-dessus l'équilibre est fortement déplacé à gauche, ce qui implique qu'une petite quantité seulement du bioxyde dissous se transforme en acide carbonique.

L'*acide carbonique* $H_2CO_3$ n'existe qu'en solution aqueuse. Lorsqu'on chauffe une solution, le bioxyde de carbone s'évapore, l'équilibre de la réaction de formation de $H_2CO_3$ se déplace toujours vers la gauche et en fin de compte il ne subsiste que de l'eau pure.

L'acide carbonique est un acide très faible. En solution il se dissocie surtout en ions $H^+$ et $HCO_3^-$, l'ion $CO_3^{2-}$ étant en quantité négligeable :

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$$

La constante de dissociation primaire de l'acide carbonique, calculée en tenant compte de l'équilibre des ions avec la totalité de $CO_2$ présent dans la solution (sous forme de $CO_2$ et de $H_2CO_3$), s'exprime par la relation

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[CO_2 + H_2CO_3]} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$$

La constante de dissociation secondaire est donnée par :

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}7 \cdot 10^{-11}$$

Etant un acide bibasique, l'acide carbonique forme deux séries de sels — les sels neutres et les sels acides. Les premiers sont appelés *carbonates* et les seconds *hydrocarbonates*.

On peut préparer les *sels de l'acide carbonique* soit en faisant agir le $CO_2$ sur des alcalis, soit par des réactions d'échange entre les sels solubles de l'acide carbonique et les sels d'autres acides. Par exemple:

$$NaOH + CO_2 = NaHCO_3$$
$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$
$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 \downarrow + 2NaCl$$

Avec les bases faibles, l'acide carbonique ne forme dans la plupart des cas que des sels basiques dont un exemple est le carbonate basique de cuivre $(CuOH)_2CO_3$. Le minéral naturel répondant à cette formule s'appelle la *malachite*.

Sous l'action des acides, même aussi faibles que l'acide acétique, tous les carbonates se décomposent en dégageant du bioxyde de carbone. Ces réactions sont souvent utilisées pour déceler les carbonates, car le dégagement du $CO_2$ se détecte aisément par l'effervescence qu'il crée.

Au chauffage tous les carbonates, sauf les carbonates des métaux alcalins, se décomposent en dégageant le $CO_2$. Dans la majorité des cas les produits de la décomposition thermique sont les oxydes métalliques:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2 \uparrow$$
$$CaCO_3 = CaO + CO_2 \uparrow$$

Lorsqu'on chauffe les hydrocarbonates des métaux alcalins, ils se transforment en carbonates. Par exemple:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

La majorité des hydrocarbonates ainsi que les carbonates de potassium, de sodium, de rubidium, de césium et d'ammonium sont solubles dans l'eau; les carbonates de tous les autres métaux sont insolubles dans l'eau.

Les solutions des carbonates des métaux alcalins, du fait de l'hydrolyse, ont une réaction fortement basique

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

ou

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH$$

A l'état naturel on trouve surtout du carbonate de calcium $CaCO_3$ qui est très répandu. On le trouve sous forme de calcaire, de craie et de marbre.

Le carbonate de calcium est insoluble dans l'eau, aussi l'eau de chaux (solution d'hydroxyde de calcium) devient trouble lorsqu'on y fait barboter un courant de bioxyde de carbone:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

Mais si on continue à y faire passer un courant de $CO_2$, la solution s'éclaircit de plus en plus et devient transparente. La dissolution qui

se manifeste résulte de la formation du sel acide — l'hydrocarbonate de calcium :

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

L'hydrocarbonate de calcium est une substance peu stable. Par ébullition ou par suite d'un séjour prolongé à l'air, il se décompose en dégageant du $CO_2$ et en formant le sel neutre.

C'est la solubilité des hydrocarbonates dans l'eau qui explique la perpétuelle migration des carbonates naturels. Les eaux du sol et du sous-sol contiennent du $CO_2$ ; filtrant à travers le sol, notamment à travers les couches de calcaire, elles dissolvent le carbonate de calcium et l'entraînent avec elles sous forme d'hydrocarbonate vers les cours d'eau et les mers. Là l'hydrocarbonate de calcium est assimilé par les organismes des animaux marins qui l'utilisent pour la construction de leurs squelettes, ou bien, perdant le bioxyde de carbone, il se transforme de nouveau en carbonate et se dépose en couches.

En plus des carbonates de calcium, on trouve à l'état naturel de grandes quantités de carbonate de magnésium $MgCO_3$ connu sous le nom de *magnésite*. Tout comme le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium se dissout aisément dans de l'eau contenant du $CO_2$ en se transformant en hydrocarbonate soluble.

Certains carbonates constituent des matières premières de grande valeur (par exemple la sidérite $FeCO_3$, la smithsonite $ZnCO_3$).

Le *carbonate de sodium* (ou *soude*) $Na_2CO_3$. L'hydrate cristallin répond à la formule $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, mais perd rapidement son eau de cristallisation.

La soude est un des principaux produits de la grande industrie chimique. On l'utilise en grandes quantités dans les fabrications du verre, du savon, du papier, dans l'industrie textile, dans l'industrie pétrolière et différentes autres branches. C'est aussi la matière première pour la préparation d'autres sels de sodium. La soude sert aussi aux usages domestiques, principalement comme détergent.

Actuellement on produit la soude par le procédé Solvay qui est fondé sur la formation de l'hydrocarbonate de sodium, par réaction en solution aqueuse du chlorure de sodium avec l'hydrogénocarbonate d'ammonium.

On commence par saturer en ammoniac une solution concentrée de chlorure de sodium, puis on y fait passer sous pression un courant de bioxyde de carbone, obtenu par calcination du calcaire. Par interaction de l'eau, de l'ammoniac et du bioxyde de carbone, il se forme de l'hydrogénocarbonate d'ammonium :

$$NH_3 + CO_2 + H_2O = NH_4CO_3H$$

Ce dernier donne par réaction d'échange avec le chlorure de sodium du chlorure d'ammonium et de l'hydrogénocarbonate de sodium :

$$NH_4CO_3H + NaCl = NaCO_3H \downarrow + NH_4Cl$$

L'hydrogénocarbonate de sodium est relativement peu soluble dans l'eau froide et précipite ; il ne reste qu'à filtrer la solution pour récupérer l'hydrogénocarbonate de sodium.

Par torréfaction l'hydrogénocarbonate se décompose en carbonate disodique, en eau et en bioxyde de carbone que l'on réutilise :

$$2NaCO_3H = Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

En chauffant la solution de chlorure d'ammonium avec de la chaux éteinte, on récupère l'ammoniac qui retourne dans le cycle de la production :

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$$

Ainsi le seul rebut de production est le chlorure de calcium qui reste en solution et qui n'a que peu d'applications.

Le carbonate de sodium préparé par ce procédé ne contient pas d'eau de cristallisation et s'appelle *carbonate de soude anhydre.*

Une partie de l'hydrogénocarbonate de sodium est utilisée sans aucun traitement ultérieur ; par exemple, sous le nom de *bicarbonate* on l'utilise en médecine, dans la panification et dans l'industrie alimentaire.

En U.R.S.S. la production de la soude anhydre est en constante progression. En 1957, elle s'élevait à 1,6 millions de tonnes et en 1976, elle s'élevait déjà à 4,8 millions de tonnes.

Le *carbonate de potassium* ou *potasse* $K_2CO_3$ est une poudre blanche qui devient déliquescente à l'air humide ; il a une grande solubilité dans l'eau. On l'utilise dans la fabrication du savon, de verres réfractaires et en photographie. On prépare la potasse par action du bioxyde de carbone sur une solution d'hydroxyde de potassium obtenu par électrolyse des solutions de chlorure de potassium :

$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

Un composé ayant une grande importance pratique est le *carbamide* ou *urée* $CO(NH_2)_2$ ; on le prépare par réaction du bioxyde de carbone avec l'ammoniac sous pression

$$CO_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O$$

Ce procédé a été élaboré par A. I. Bazarov en 1870.

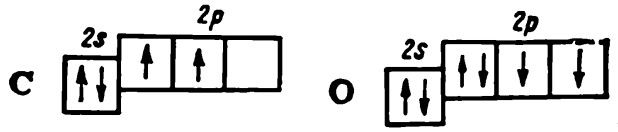
Le carbamide se présente sous forme de cristaux blancs, fortement solubles dans l'eau. On l'utilise en agriculture comme engrais riche en azote et comme addition dans les fourrages. A partir du carbamide on produit des matières plastiques bon marché. Il sert aussi de matière première pour la préparation de nombreux composés organiques et produits pharmaceutiques. Certains dérivés du carbamide sont utilisés comme herbicides.

**156. L'oxyde de carbone (II).** Le *monoxyde de carbone* appelé également *oxyde de carbone* (II) a pour formule CO. C'est un gaz inco-

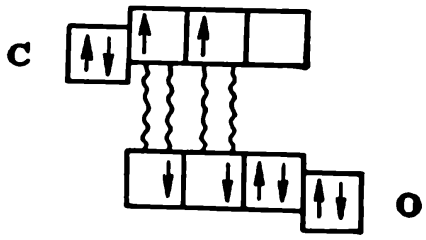
lore, hautement toxique qui ne se liquéfie qu'à —192 °C et ne se solidifie qu'à —205 °C. Il est très peu soluble dans l'eau et ne réagit pas avec elle.

La structure électronique de la molécule CO a été décrite au § 45. Il ressort de la figure 54 que les six électrons de valence appartenant à l'atome de carbone et à l'atome d'oxygène et se répartissant sur trois orbitales moléculaires liantes établissent une triple liaison; cette triple liaison est très solide (1076 kJ/mole).

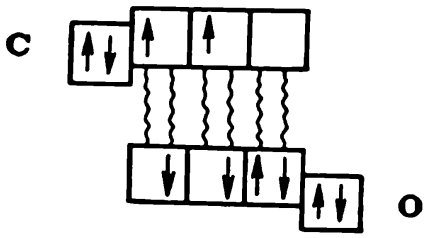
On peut également expliquer la formation d'une triple liaison par la méthode des liaisons de valence. Chacun des atomes disposant de deux électrons célibataires




il se constitue deux liaisons covalentes




Il ressort de ce schéma qu'une des orbitales de la couche périphérique de l'atome de carbone est vacante; cet atome peut donc se comporter comme accepteur d'une paire électronique. D'autre part, l'atome d'oxygène dispose sur l'une de ses orbitales *p* d'une paire électronique non partagée et peut donc se comporter comme donneur d'électrons. Ainsi par le mécanisme donneur-accepteur se constitue une troisième liaison covalente




Dans la molécule ainsi formée chacun des atomes possède huit électrons dans sa couche externe. La structure de la molécule CO peut être représentée par le schéma

$$C \leftleftarrows O$$

la flèche représentant une liaison du type donneur-accepteur.

La réaction de formation de l'oxyde de carbone (II) à partir des corps simples correspond à l'équation

$$C + {}^1/_2O_2 = CO\uparrow$$

La valeur standard de l'énergie de Gibbs de cette réaction est —137 kJ/mole; la valeur de cette énergie est cependant beaucoup plus négative (—394 kJ/mole) pour la réaction

$$C + O_2 = CO_2\uparrow$$

Aussi aux températures peu élevées le charbon est consumé jusqu'au bioxyde de carbone $CO_2$ et il ne se forme presque pas d'oxyde de carbone, même si l'oxygène manque. A des températures élevées il en va tout autrement. Dès 400 à 500 °C, le charbon réagit avec le bioxyde de carbone déjà formé:

$$C + CO_2 = 2CO\uparrow$$

Cette réaction est endothermique et à 298 K la variation correspondante de l'énergie standard de Gibbs est positive (+ 120 kJ/mole). Mais comme dans la réaction le nombre de molécules gazeuses est double, l'entropie du système augmente beaucoup. Comme le terme entropique de l'énergie de Gibbs est négatif, il commence à prédominer (en valeur absolue) sur le terme enthalpique lorsque la température augmente et la variation de l'énergie de Gibbs de la réaction devient négative. A 800 °C, 80 % du $CO_2$ sont transformés en CO.

Cette réaction entre le carbone et le bioxyde de carbone conduisant à la formation de CO se réalise à grande échelle dans les hauts fourneaux (cf. § 239) ainsi que dans les générateurs de gaz (cf. § 159).

Au laboratoire on prépare généralement l'oxyde de carbone (II) en additionnant de l'acide formique HCOOH à de l'acide sulfurique chaud. L'acide sulfurique déshydrate l'acide formique et l'oxyde de carbone (II) se dégage:

$$HCOOH = CO\uparrow + H_2O$$

Cette réaction montre que l'oxyde de carbone (II) peut être considéré comme l'anhydride de l'acide formique. Bien que l'acide formique ne puisse être obtenu directement à partir de l'oxyde de carbone (II) et de l'eau, ses sels s'obtiennent par réaction de CO avec les alcalis caustiques à 150-200 °C:

$$NaOH + CO = HCOONa$$

L'oxyde de carbone brûle à l'air avec une flamme bleue en donnant $CO_2$ et en dégageant une grande quantité de chaleur:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \qquad + 566\ kJ$$

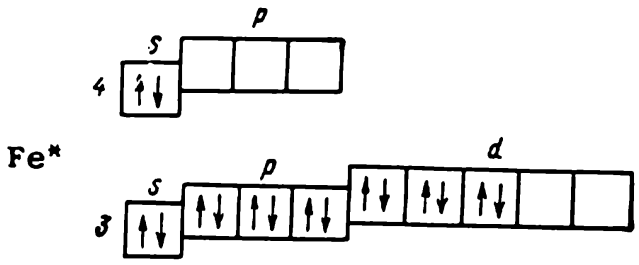
A la lumière ou au contact du charbon actif (catalyseur) l'oxyde de carbone se combine directement au chlore en formant un gaz extrêmement toxique, le *phosgène*:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Le phosgène est un produit industriel de grande importance ; on l'utilise dans la production de différentes substances organiques et non organiques, les colorants par exemple.

L'oxyde de carbone (II) se combine à de nombreux métaux en formant les *métaux carbonyles*, tels que Fe $(CO)_5$, Ni $(CO)_4$ ; ces deux carbonyles sont des liquides volatils et fort toxiques. La majorité des métaux carbonyles sont des corps cristallins. Pour la pratique, ce sont les carbonyles de nickel, de cobalt et de fer qui ont surtout de l'importance, car on les utilise pour la préparation des métaux de haute pureté (cf. § 193) et pour réaliser des revêtements métalliques. De plus ils sont utilisés comme catalyseurs de nombreuses réactions chimiques importantes.

Dans les molécules des métaux carbonyles les liaisons chimiques sont réalisées par le mécanisme donneur-accepteur aux dépens des paires électroniques non partagées de la molécule CO et des orbitales vacantes de l'atome métallique excité. Par exemple, l'atome de fer excité dispose de cinq orbitales vacantes :




C'est pour cela que la molécule de fer pentacarbonyle a pour formule $Fe(CO)_5$.

Aux hautes températures l'oxyde de carbone (II) se comporte comme un réducteur énergique largement utilisé en métallurgie pour la réduction des métaux à partir de leurs oxydes (cf. §§ 192 et 239). On l'utilise aussi comme carburant gazeux (cf. § 159) et comme substance de départ pour la production de composés organiques.

L'*oxyde de carbone* (II) *est très toxique* et d'autant plus dangereux qu'il est inodore ; l'effet toxique qui est une sorte d'asphyxie résulte de ce que le CO se combine facilement à l'hémoglobine du sang qui perd ainsi sa faculté de transporter l'oxygène des poumons aux tissus. Lorsqu'on se met ensuite à respirer un air pur, le composé qui s'est formé (carboxyhémoglobine) se décompose progressivement et l'hémoglobine retrouve sa faculté d'absorber l'oxygène.

**157. Composés du carbone avec le soufre et l'azote.** Parmi les composés que forme le carbone avec le soufre et l'azote, une grande importance revient au sulfure de carbone $CS_2$ et à l'acide cyanhydrique HCN.

Le *sulfure de carbone* $CS_2$ s'obtient en faisant passer des vapeurs de soufre à travers une couche de charbon incandescent. C'est un

liquide incolore volatil, très réfringent, qui boût à 46 °C. Après un long temps de stockage, le sulfure de carbone jaunit et devient malodorant.

Le sulfure de carbone est toxique et s'enflamme facilement. Il dissout le soufre, le phosphore, l'iode et différentes substances grasses et résineuses. On l'utilise en qualité d'insecticide et dans l'industrie de la viscose (cf. § 174).

L'*acide cyanhydrique* HCN. Aux hautes températures, dans l'arc électrique par exemple, le carbone s'unit directement à l'azote pour donner un gaz incolore et toxique, le *cyanogène*, dont la masse moléculaire correspond à la formule $C_2N_2$. Par ses propriétés chimiques, le cyanogène ressemble aux halogènes et forme avec l'hydrogène le composé HCN qui, jouissant de propriétés acides, a été appelé *acide cyanhydrique*.

L'*acide cyanhydrique* est un liquide incolore, très volatil, qui bout à 26,7 °C et a une odeur d'amandes amères.

En solution aqueuse l'acide cyanhydrique ne se dissocie que très peu en ions ($K = 8 \cdot 10^{-10}$).

L'*acide cyanhydrique est un poison extrêmement violent* qui est mortel même à faible dose (inférieure à 0,05 g).

Les *sels de l'acide cyanhydrique* sont les *cyanures* dont le cyanure de potassium trouve le plus d'applications.

Le *cyanure de potassium* KCN se présente sous forme de cristaux incolores, solubles dans l'eau. Le cyanure de potassium est aussi toxique que l'acide cyanhydrique. Exposé à l'air, il se décompose sous l'action de $CO_2$ en libérant l'acide cyanhydrique et en se transformant en carbonate de potassium :

$$2KCN + H_2O + CO_2 = K_2CO_3 + 2HCN$$

Etant le sel d'un acide très faible, le cyanure de potassium s'hydrolyse fortement en solution aqueuse :

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

Ses solutions ont une réaction basique et une forte odeur d'acide cyanhydrique. Le cyanure de sodium a des propriétés analogues.

Les cyanures de potassium et de sodium sont capables, en présence d'air, de dissoudre l'or et l'argent. C'est cette propriété qui détermine leur utilisation pour l'extraction de ces métaux de leurs minerais (voir § 202). On les utilise aussi en synthèse organique, pour la dorure et l'argenture galvanique.

158. **Les carburants.** Le pétrole, le gaz naturel, la houille et nombre de composés du carbone jouent un rôle extrêmement important dans la vie moderne comme sources de production d'énergie. La combustion du charbon et des composés carbonés s'accompagne d'un dégagement de chaleur utilisée dans les processus technologiques, pour le chauffage et les usages domestiques. La majeure partie de la

chaleur est convertie en d'autres formes d'énergie ou sert à effectuer des travaux mécaniques.

Les principaux carburants sont les suivants: le charbon fossile, la tourbe, le bois, le pétrole et le gaz naturel.

Le *charbon fossile* est utilisé aussi bien pour la combustion que pour être transformé en carburants de plus haute valeur: le coke, les carburants liquides et gazeux.

Avant la révolution, l'extraction du charbon était insuffisante même pour les besoins d'une industrie peu développée et on était obligé d'importer de la houille. Seule la région du bassin du Donets (Donbass) fournissait de la houille.

Après la révolution, la situation changea radicalement: de nouveaux bassins houillers ont été mis en exploitation: en Asie centrale, au Caucase, en Sibérie orientale et dans d'autres régions du pays. En 1940, l'U.R.S.S. ne produisait que 166 millions de tonnes de charbon, en 1954—347 millions de tonnes et en 1977—722 millions de tonnes. Cependant la part du charbon dans la production d'énergie diminue au profit du pétrole et du gaz naturel.

Le charbon fossile est le reliquat du monde végétal des époques anciennes. Plus l'âge du charbon est grand, plus il est riche en carbone.

On distingue trois types de charbons fossiles:

L'*anthracite* qui est le charbon le plus ancien. Il possède une grande densité et un éclat presque métallique. Il contient en moyenne 95 % de carbone. En U.R.S.S. il représente près de 5,5 % des réserves charbonnières.

La *houille*, charbon ordinaire, renferme 75-90 % de carbone et trouve le plus d'applications.

Le *lignite* renferme 65 à 70 % de carbone. De couleur brune. De la formation la plus récente, le lignite porte souvent des traces de la structure du bois dont il dérive. Le lignite est hygroscopique et donne beaucoup de cendres (de 7 à 38 %); aussi l'utilise-t-on pour le chauffage dans les régions de son extraction et comme matière première pour l'industrie chimique; par hydrogénation du lignite (voir § 116) on obtient des carburants liquides de grande valeur — l'essence et le kérosène.

La *tourbe* est le résultat du premier stade de formation de la houille. La tourbe se forme dans les tourbières par décomposition partielle des restes de mousses. Les réserves de tourbe de l'U.R.S.S. sont les plus importantes du monde. Sa teneur en carbone est de 55 à 60 %. Le principal inconvénient de la tourbe est sa grande teneur en cendres. Elle est utilisée comme carburant d'intérêt local.

Par distillation sèche de la tourbe on obtient des produits chimiques de valeur ainsi que le *coke de tourbe*, qui ayant une faible teneur en soufre est utilisé pour la fabrication de fontes spéciales.

Le *bois* ne joue qu'un rôle secondaire dans le bilan général des

combustibles. Dans l'industrie on l'utilise de moins en moins.

Le *pétrole* en tant que carburant n'est largement utilisé que depuis l'invention, à la fin du XIX$^{e}$ siècle, du moteur à combustion interne qui fonctionne avec les produits dérivés du pétrole.

Le pétrole est non seulement un carburant commode à haut pouvoir calorifique, mais aussi une matière première de choix pour la fabrication de toute une gamme de produits chimiques (alcools synthétiques, détergents, matières caoutchouteuses, solvants, etc.). En qualité de matière première, on utilise aussi les *gaz associés au pétrole* et les gaz de raffinerie de pétrole. L'extraction du pétrole en U.R.S.S. s'accroît constamment:

| Années | Millions de tonnes |
|---|---|
| 1913 | 10,3 |
| 1940 | 31,1 |
| 1954 | 59,3 |
| 1977 | 546 |

Le *gaz naturel* constitué par du méthane et d'autres hydrocarbures saturés est un carburant commode et bon marché. Son importance économique est illustrée par le fait que dans les pays capitalistes en 25 ans son extraction a été multipliée par six.

En U.R.S.S., on n'a commencé à valoriser le gaz naturel que dans les années d'après-guerre. D'importants gisements de gaz naturel ont été découverts en Ukraine, dans la région de Krasnodar, en Asie centrale et dans plusieurs régions de la Sibérie. Actuellement de grands pipe-lines le véhiculent jusqu'aux consommateurs industriels et domestiques.

L'industrie du gaz est une des branches de l'industrie lourde qui se développe en U.R.S.S. à des cadences rapides, proportionnelles au volume d'extraction de gaz naturel et de la production du gaz à partir du charbon et des schistes. L'évolution du volume de gaz produit en U.R.S.S. est la suivante:

| Années | Milliards de m$^3$ |
|---|---|
| 1913 | 0,02 |
| 1940 | 3,4 |
| 1955 | 10,4 |
| 1977 | 346 |

Le gaz naturel est non seulement un très bon carburant, mais aussi une matière première peu coûteuse pour la synthèse organique. Pour sa mise en œuvre, de nombreuses usines ont été construites et d'autres reconstruites.

Les mêmes quantités de différents carburants dégagent par combustion des quantités de chaleur différentes. Aussi caractérise-t-on les carburants par leur *pouvoir thermique* qui est la quantité de chaleur dégagée lors de la combustion complète de 1 kg de carburant.

Les pouvoirs thermiques (en kJ/kg) des différents carburants sont les suivants:

| | |
|---|---|
| Bois sec | 19 000 |
| Tourbe sèche | 23 000 |
| Lignite | 28 000 |
| Houille | 35 000 |
| Anthracite | 34 000 |
| Charbon de bois | 34 000 |
| Pétrole | 44 000 |
| Gaz naturel | 50 000 |

**159. Les carburants gazeux.** D'après leurs pouvoirs thermiques tous les carburants solides et liquides sont inférieurs au gaz naturel. La grande valeur calorifique du gaz naturel tient à ce que pour sa combustion aucune énergie ne doit être dépensée pour rompre les liaisons chimiques entre les atomes de carbone, comme c'est le cas pour les carburants solides et liquides; en outre, le gaz naturel se mélangeant parfaitement à l'air, sa combustion ne nécessite qu'un petit excédent d'oxygène par rapport à la quantité calculée. Ainsi sont réduites au minimum les pertes de chaleur dues au préchauffage d'un excédent d'oxygène (d'air). Le gaz peut être préchauffé pour augmenter la température de la flamme. Son transport par gazoducs à grande distance est très pratique.

On distingue trois sortes de carburants gazeux: le gaz naturel (voir § 158), le gaz de gazogène et le gaz de cokerie.

Le *gaz de gazogène* s'obtient par oxydation ménagée à haute température du carbone des carburants solides; ce processus est la gazéification des carburants solides que l'on effectue dans des gazogènes; un gazogène est constitué par une cuve verticale que l'on charge en carburant solide par le haut tout en injectant par le bas de l'air, de l'oxygène, de la vapeur d'eau ou un mélange de ces gaz. Suivant la nature des gaz injectés, on obtient des gaz de gazogène différents: le gaz à l'air, le gaz à l'eau, le gaz mixte, etc.

Le *gaz à l'air* s'obtient en injectant de l'air dans le bas de la cuve du gazogène où se produit la réaction

$$C + O_2 = CO_2 \qquad + 393{,}5 \text{ kJ}$$

La quantité de chaleur dégagée est suffisante pour élever la température à 1400-1600 °C. Dans les couches supérieures du charbon incandescent, celui-ci réagit avec le $CO_2$:

$$C + CO_2 = 2CO \qquad - 172 \text{ kJ}$$

Le gaz généré se compose pour l'essentiel de l'oxyde de carbone (II) mélangé à l'azote.

On obtient du *gaz mixte* en injectant dans le bas de la cuve un mélange d'air et de vapeur d'eau. Dans ce cas, parallèlement aux réactions ci-dessus, il se produit encore une interaction entre le

carbone et la vapeur d'eau :

$$C + H_2O = CO + H_2$$

Ainsi le gaz produit renferme, en plus de l'oxyde de carbone (II) et de l'azote, de l'hydrogène, ce qui accroît son pouvoir thermique. Le gaz mixte est utilisé dans l'industrie comme carburant. De tous les gaz de gazogène, c'est le gaz le plus répandu et le moins cher.

Le *gaz à l'eau* s'obtient en injectant de la vapeur d'eau dans la cuve du gazogène contenant du charbon incandescent. Il renferme jusqu'à 86 % de CO et de $H_2$ et on l'utilise non pas comme carburant mais pour la synthèse chimique.

Le *gaz de cokerie* est le gaz qui se dégage lorsqu'on porte la houille à 900-1100 °C à l'abri de l'air. Ce gaz pur ou mélangé au gaz naturel est utilisé pour le préchauffage des fours Martin, des fours de verrerie et de céramique, ainsi que pour le chauffage urbain. Le gaz de cokerie est utilisé également pour la synthèse chimique.

Le gaz de cokerie est un mélange de gaz combustibles. Sa composition varie avec la houille utilisée, mais en moyenne on y trouve (en % vol.) :

| | |
|---|---|
| Hydrogène | 59 |
| Méthane | 25 |
| Autres hydrocarbures | 3 |
| Oxyde de carbone (II) | 6 |
| Impuretés ($CO_2$, $N_2$, $O_2$) | 7 |

*Gazéification souterraine du charbon.* La conversion du charbon en carburant gazeux peut être réalisée en gazéifiant le charbon dans ses gisements mêmes (sous terre). C'est Mendéléev qui avança cette idée en 1888.

Actuellement, aussi bien en U.R.S.S. qu'à l'étranger, des travaux sont en cours pour la gazéification souterraine de la houille et des schistes.

## Les composés organiques

**160. Caractéristiques générales des composés organiques.** Les composés du carbone (à l'exception de quelques composés parmi les plus simples) sont depuis longtemps désignés sous le nom de *composés organiques.* La raison en est qu'à l'état naturel on ne les trouve que dans les organismes végétaux et animaux, dans les substances qui participent aux processus du monde vivant ou dans les produits de transformation après la mort des êtres vivants. A la différence des composés organiques, des substances telles que le sable, l'argile, les minéraux, l'eau, les oxydes de carbone, l'acide carbonique, ses sels, etc., appartenant au règne minéral, ont été appelées *substances minérales* ou *non organiques.*

La subdivision en substances organiques et minérales résulta des particularités propres aux composés organiques. Pendant longtemps

prévalut l'idée que les substances renfermant du carbone, élaborées par les organismes vivants, ne peuvent être obtenues en principe par synthèse à partir des composés non organiques.

On attribuait la formation des substances organiques à l'action d'une *Force Vitale* inaccessible à la connaissance et qui ne se manifesterait que dans les organismes vivants. La spécificité des substances organiques résulterait de cette *Force Vitale*. Cette théorie découlant des conceptions idéalistes de la nature fut appelée *vitalisme* (du latin *vis vitalis* — force vitale). Les vitalistes s'efforçaient de découvrir dans les phénomènes de la nature vivante des preuves de l'existence de forces mystérieuses échappant à l'étude et ne se conformant pas aux lois générales de la chimie physique. C'est l'un des chimistes les plus réputés de la première moitié du 19$^{e}$ siècle, le Suédois J. Berzelius, qui énonça le plus complètement les conceptions vitalistes. Cette théorie, s'opposant au progrès de la connaissance de la nature des composés organiques, fut par la suite abandonnée.

En 1824, un élève de Berzelius, l'Allemand F. Woehler, réussit à préparer à partir d'une substance minérale le cyanogène HOOC—COOH, qui était un composé organique que l'on tirait des plantes. En 1828, Woehler réalisa la première synthèse d'une substance d'origine animale : en chauffant le composé minéral, le cyanate d'ammonium $NH_4CNO$, il obtint de l'urée $(NH_2)_2CO$. Cette substance n'était jusqu'alors extraite que de l'urine.

Peu de temps après, on synthétisa au laboratoire d'autres substances organiques ; en 1845, en Allemagne, H. Kolbe synthétisa l'acide acétique ; en 1854, en France, M. Berthelot prépara par voie synthétique une matière grasse ; en 1861, en Russie, A. Boutlérov prépara par synthèse une substance saccharoïde, etc.

Actuellement on sait synthétiser une multitude de composés organiques. Il s'avéra aussi qu'il était plus facile et meilleur marché de préparer de nombreux composés organiques par synthèse que de les isoler dans des produits naturels. Le plus grand succès de la chimie des années 50-60 de notre siècle fut la synthèse des protéines simples : l'hormone d'insuline et le ferment de ribonucléase *. Ainsi fut démontrée la possibilité de produire par synthèse même des composés organiques aussi compliqués que les protéines qui participent à tous les processus vitaux. D'après la définition de F. Engels, « la vie est le mode d'existence des protéines ».

La mise en pratique de la synthèse organique effaça la frontière qui séparait les composés organiques des composés minéraux. Néanmoins la dénomination de composés organiques s'est maintenue. La majorité des composés organiques actuellement connus n'existent

* Les hormones sont des substances élaborées par les glandes de sécrétion interne qui règlent les principales fonctions de l'organisme de l'homme et des animaux (l'insuline est l'hormone sécrétée par le pancréas et réglant le métabolisme des glucides). Pour les ferments voir § 60.

même pas dans les organismes vivants et ont été obtenus par synthèse.

**161. Caractères propres des composés organiques.** Le nombre des composés organiques actuellement connus est extrêmement grand. Malgré la multitude des substances organiques naturelles, elles se composent d'un petit nombre d'éléments ; en plus du carbone, elles comportent presque toujours de l'hydrogène, souvent de l'oxygène et de l'azote et parfois du soufre et du phosphore. Ces éléments ont été appelés *éléments organogènes* *.

Le *phénomène d'isomérie* est très fréquent en chimie organique (voir § 162). Il existe de nombreux composés de carbone ayant la même composition qualitative et quantitative et la même masse moléculaire, mais dont les propriétés physiques et parfois chimiques sont très différentes. Par exemple, la composition $C_2H_6O$ et une masse moléculaire égale à 46,07 correspondent à deux substances organiques isomères : l'alcool éthylique qui est un liquide qui bout à 78,4 °C, miscible à l'eau en toute proportion, et l'éther diméthylique qui est un gaz insoluble dans l'eau et dont les propriétés chimiques sont différentes de celles de l'alcool éthylique (voir § 162).

L'isomérie est une des causes déterminant la très grande variété des substances organiques.

A la différence des substances minérales, les substances organiques se comportent à l'échauffement d'une façon très particulière. Leurs températures de fusion ne dépassent pas 350-400 °C et pour la majorité elles se situent au-dessous de 200-100 °C. Si on les chauffe à l'abri de l'air, les substances organiques sont susceptibles de subir de profondes altérations et de donner naissance à de nouvelles substances ayant des propriétés toutes différentes ; si la température est assez haute (400 à 600 °C), les substances organiques se décomposent totalement et se carbonisent. Mais si le chauffage des substances organiques s'effectue en présence de l'oxygène de l'air ou d'un autre oxydant, elles se consument complètement** ; le carbone et l'hydrogène des composés se transforment intégralement en bioxyde de carbone et en eau, tandis que l'azote se dégage à l'état libre***.

---

* A mesure que la chimie se développait, on synthétisa des substances organiques contenant de nombreux autres éléments. Les composés renfermant des atomes métalliques (Li, Na, K, Mg, Zn, Hg, Al, Sn, Pb, etc.) ou des atomes non métalliques (Si, As) liés au carbone sont appelés *composés organo-élémentaires*.

** Ce ne sont que des composés spéciaux, préparés par synthèse et ayant une résistance accrue à l'action des oxydants et des températures élevées, qui font exception à cette règle. Tels sont les perfluoroparaffines ou les perfluoroalcanes ou le téflon (voir § 177).

*** C'est la base des méthodes d'analyse quantitative des substances organiques. On détermine les teneurs de la substance consumée en carbone et en hydrogène par mesure des quantités de $CO_2$ et $H_2O$ qui se forment ; l'azote

Une caractéristique particulièrement importante des composés organiques est la nature des liaisons entre les atomes dans leurs molécules, qui se reflète sur toutes leurs propriétés chimiques. Dans la grande majorité des cas ces liaisons sont nettement covalentes. Aussi la plupart des substances organiques ne sont pas des électrolytes, ne se dissocient pas en ions dans leurs solutions et réagissent entre elles assez lentement. Le temps qui doit s'écouler pour que s'achèvent les réactions entre substances organiques se chiffre en heures et même en jours. C'est pour cela qu'en chimie organique les catalyseurs jouent un rôle particulièrement important.

Nous voulons souligner une fois encore le rôle biologique exceptionnel des composés organiques. Nombreux sont les composés qui sont des transmetteurs, des participants ou des produits des processus s'effectuant dans les organismes vivants ou sont des catalyseurs, des régulateurs ou des initiateurs biologiques de ces processus (ferments, hormones, vitamines, etc.).

**162. Théorie de la structure chimique des composés organiques.** La théorie de la structure chimique élaborée par Boutlérov en 1861 (cf. § 37) permet d'expliquer aussi bien la nature chimique que la multiplicité des composés organiques, ainsi que leurs propriétés qui les distinguent des composés minéraux.

Selon cette théorie, les propriétés des composés chimiques sont déterminées par leur composition qualitative et quantitative et par leur structure chimique, donc par l'ordre dans lequel les atomes constituant la molécule sont liés les uns aux autres et par les influences réciproques qu'ils exercent les uns sur les autres. La théorie moderne de la structure des composés organiques, incorporant les conceptions les plus avancées de la chimie et de la physique des atomes et des molécules, notamment celles concernant la structure spatiale des molécules, la nature des liaisons chimiques et les influences mutuelles des atomes, constitue la base de la chimie organique *.

La théorie moderne de la constitution chimique des composés organiques se fonde surtout sur les considérations suivantes:

1. Toutes les particularités des composés organiques sont déterminées en premier lieu par les propriétés de l'élément carbone.

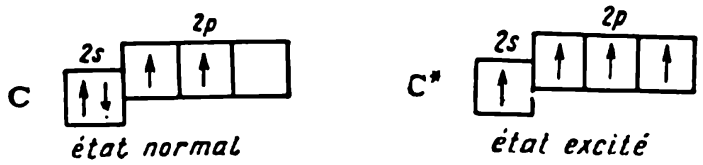
Conformément à sa position dans le système périodique, la couche périphérique de l'atome de carbone (couche *L*) renferme quatre électrons. L'atome de carbone ne manifeste aucune préfé-

---

libéré est titré directement par volumétrie et la teneur en oxygène est déterminée en faisant la différence entre la masse de la substance consumée et la masse des autres éléments.

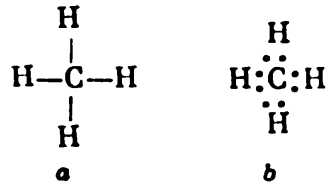
* La théorie de Boutlérov fut développée par son disciple V. V. Markovnikov (1838-1904) et par d'autres savants russes et étrangers. Le problème de l'influence réciproque des atomes est le problème fondamental de la chimie moderne des composés organiques.

rence marquée pour capter ou céder des électrons et se trouve donc à mi-chemin entre les métaux et les non-métaux ; il se caractérise par une aptitude marquée à établir des liaisons covalentes. La structure de la couche électronique périphérique de l'atome de carbone se laisse représenter par les schémas suivants :




L'atome de carbone excité peut établir quatre liaisons covalentes ; aussi dans la grande majorité de ses composés le carbone présente une covalence égale à quatre.

Ainsi, le composé organique le plus simple, l'hydrocarbure *méthane* répond à la formule $CH_4$. Sa constitution peut être représentée par une formule de constitution (*a*) (de structure ou formule développée plane) ou par une formule électronique (*b*)




La formule électronique montre que dans la molécule de méthane l'atome de carbone possède une couche électronique périphérique stable avec 8 électrons (un octet d'électrons) et les atomes d'hydrogène une couche périphérique stable avec deux électrons (doublet électronique).

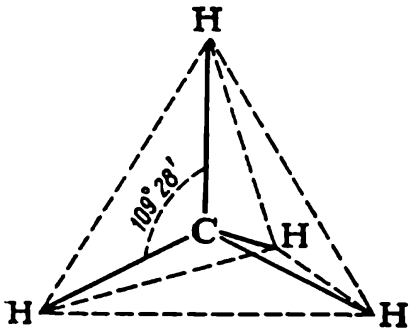



Fig. 121. Modèle tétraédrique de la molécule de méthane.

Les quatre liaisons covalentes du carbone dans le méthane (ainsi que dans des composés analogues) sont équivalentes et sont orientées dans l'espace de façon symétrique. On peut considérer que l'atome de carbone se trouve au centre d'un tétraèdre régulier aux sommets duquel se trouvent les quatre atomes qui lui sont liés (dans le méthane ce sont les quatre atomes d'hydrogène) (fig. 121). Les angles que forment entre elles les directions des liaisons contiguës (les angles de valence du carbone) sont tous égaux à 109°28′.

Cette structure est due à ce que dans l'atome de carbone, établissant des liaisons covalentes avec quatre autres atomes par hybridation $sp^3$ d'une orbitale *s* et de trois orbitales *p*, apparaissent quatre

orbitales hybrides $sp^3$ spatialement symétriques qui sont allongées le long de directions pointant vers les sommets d'un tétraèdre régulier.

Par suite de l'interpénétration des nuages électroniques hybrides $sp^3$ de l'atome de carbone et des nuages électroniques des autres atomes (dans le cas du méthane avec les nuages sphériques $1s$ des atomes d'hydrogène), il se forme quatre liaisons covalentes σ orientées vers les sommets du tétraèdre (fig. 122; revoir aussi § 41).

La structure tétraédrique de la molécule de méthane se laisse représenter par des modèles spatiaux utilisant soit des petites billes

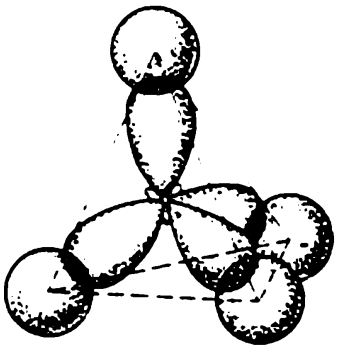


Fig. 122. Schéma des liaisons σ dans la molécule de méthane.

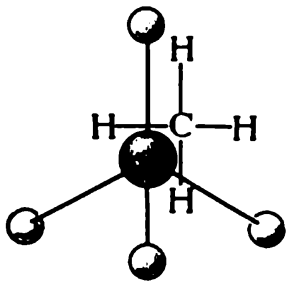



Fig. 123. Modèle à billes de la molécule de méthane.

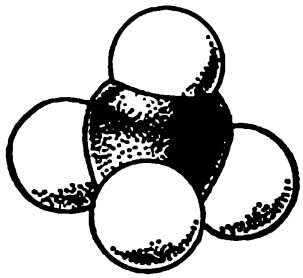
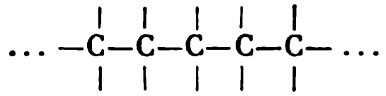


Fig. 124. Modèle à segments de la molécule de méthane.

(fig. 123), soit des segments (fig. 124). Les billes (ou les segments) blanches représentent les atomes d'hydrogène et les figures noires, les atomes de carbone. Les modèles à billes ne mettent en évidence que la répartition spatiale des atomes, tandis que les modèles à segments donnent en plus une idée sur les distances internucléaires. La figure 123 montre que la formule de constitution du méthane peut être considérée comme la projection de son modèle spatial sur le plan du dessin.

2. Une propriété exceptionnelle du carbone, celle qui détermine la multitude des composés organiques, est l'aptitude de ses atomes à s'unir les uns aux autres pour former des chaînes d'atomes de carbone pratiquement infinies *:

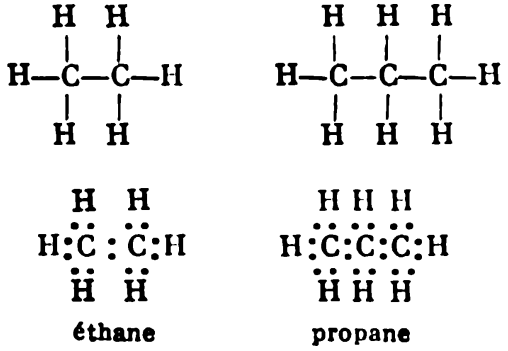


Les valences disponibles des atomes de carbone qui n'ont pas été utilisées pour s'unir les unes aux autres servent à la fixation d'au-

* Les chaînes d'atomes identiques sont formées non seulement par le carbone mais aussi par le silicium qui est un élément du groupe IV ; les chaînes de silicium ne comportent cependant jamais plus de six atomes de Si. Par ailleurs on connaît l'existence de longues chaînes d'atomes de soufre, mais les composés qui les renferment sont peu stables.

tres atomes ou groupements d'atomes (dans les hydrocarbures, à la fixation d'atomes d'hydrogène).

Ainsi les hydrocarbures *éthane* ($C_2H_6$) et *propane* ($C_3H_8$) sont constitués par des chaînes de 2 et 3 atomes de carbone respectivement. Leur structure se laisse décrire par les formules développées et électroniques suivantes:

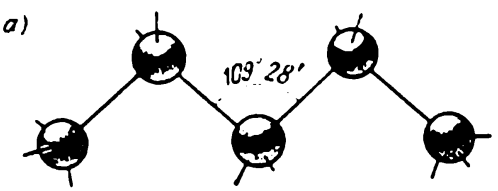


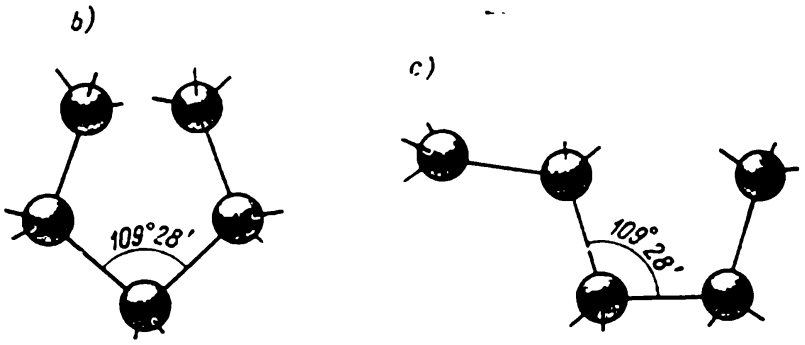
éthane propane

On connaît des composés dont les chaînes comportent des centaines d'atomes de carbone.

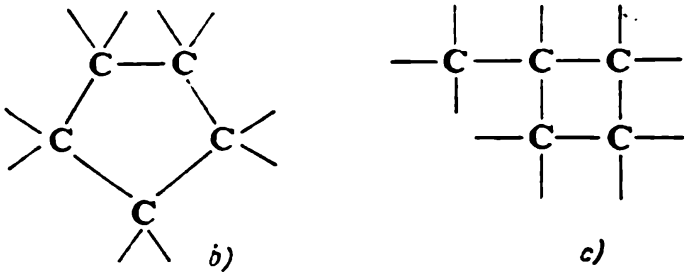
Lorsque la chaîne d'atomes de carbone s'allonge d'un nouvel atome de carbone, dans la composition du composé apparaît un groupement $CH_2$ additionnel. Une telle variation quantitative de la composition fait apparaître un nouveau composé dont les propriétés diffèrent quelque peu du composé précédent sans que le caractère général des différents composés change. Ainsi à la suite des hydrocarbures méthane ($CH_4$), éthane ($C_2H_6$) et propane ($C_3H_8$), on connaît le *butane* ($C_4H_{10}$), le *pentane* ($C_5H_{12}$) et ainsi de suite. Toute la multitude des composés organiques peut être subdivisée en des *séries homologues* où chaque nouveau terme diffère du précédent par un groupement $CH_2$; chaque terme est donc l'homologue de tous les autres termes d'une série donnée; il s'ensuit que les hydrocarbures méthane, éthane, propane, butane, etc., sont les homologues d'une même série dite *série des hydrocarbures saturés* ou *série du méthane.*

Puisque les liaisons des atomes de carbone sont d'orientation tétraédrique, les atomes d'une chaîne linéaire se disposent de telle façon que la ligne les rejoignant forme un zigzag régulier; d'autre part, comme on peut faire tourner les atomes autour de l'axe de liaison, la chaîne peut prendre dans l'espace des configurations (*conformations*) différentes:






Une telle structure des chaînes d'atomes de carbone rend possible un rapprochement mutuel des atomes extrêmes (*b*) ou d'autres atomes non contigus (*c*) ; il s'établit alors entre ces atomes rapprochés des liaisons et la chaîne se ferme sur elle-même (formation de cycles) ; par exemple

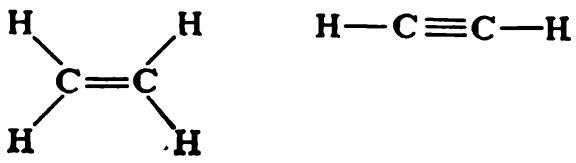


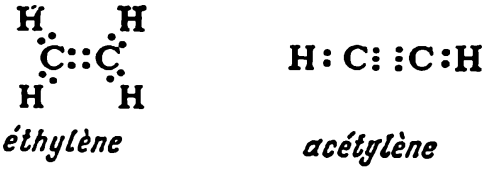

Ainsi l'existence d'une multitude de composés organiques résulte aussi de ce que, pour un nombre donné d'atomes de carbone dans une molécule, on peut obtenir tout aussi bien un composé à chaîne linéaire que des composés à cycles fermés.

3. Les liaisons covalentes entre atomes de carbone mettant en commun une paire d'électrons sont dites *liaisons simples.*

La liaison entre atomes de carbone peut être également assurée par deux ou trois doublets électroniques partagés ; on obtient alors des chaînes à liaisons *doubles* ou *triples* ; ces liaisons *multiples* peuvent être représentées comme suit :

Les composés les plus simples à liaisons multiples sont les hydrocarbures *éthylène* (à double liaison) et *acétylène* (à triple liaison) :





*éthylène* *acétylène*

Les hydrocarbures à liaisons multiples sont dits *non saturés.* L'éthylène et l'acétylène sont les premiers termes de deux séries homologues — des hydrocarbures *éthyléniques* et *acétyléniques.*

Une liaison C—C (ou C : C) formée par recouvrement de deux nuages électroniques hybrides $sp^3$ le long de l'axe de liaison, comme c'est le cas de l'éthane (fig. 125), est une liaison σ (cf. § 41). Les liaisons C—H sont également des liaisons σ puisqu'elles sont formées

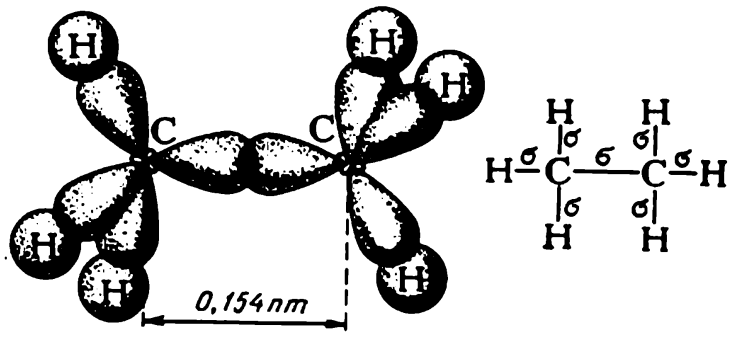



Fig. 125. Schéma illustrant la formation des liaisons σ dans la molécule d'éthane.

grâce au recouvrement mutuel le long de l'axe de liaison du nuage hybride $sp^3$ de l'atome de carbone et du nuage sphérique de l'électron 1*s* de l'atome d'hydrogène.

La nature des liaisons multiples carbone-carbone est différente. Ainsi dans la molécule d'éthylène, pour que se forme une double liaison covalente C=C (ou C : : C), il faut que dans chacun des atomes de carbone l'hybridation fasse intervenir une orbitale *s* et deux orbitales *p* (hybridation $sp^2$) ; dans chaque atome de carbone subsiste donc une orbitale *p* qui ne participe pas à l'hybridation. Les trois nuages électroniques hybrides $sp^2$ sont utilisés pour former trois liaisons σ. Au total dans la molécule d'éthylène il y a cinq liaisons σ (quatre liaisons C—H et une liaison C—C) qui toutes se trouvent dans un même plan et forment entre elles des angles d'environ 120° (fig. 126).

Ainsi une des paires électroniques de la double liaison C=C assure une liaison σ ; la deuxième liaison est assurée par les électrons *p* restés disponibles ; les nuages électroniques de ces électrons *p* conservent leur forme d'haltère et sont dirigés perpendiculairement au plan des liaisons σ ; ces nuages se recouvrent au-dessus et au-des-

sous de ce plan (fig. 127) en formant une liaison π (voir § 41). La double liaison C=C est donc une combinaison de liaisons σ et π.

La triple liaison C≡C (ou C ⋮⋮ C) est la combinaison d'une liaison

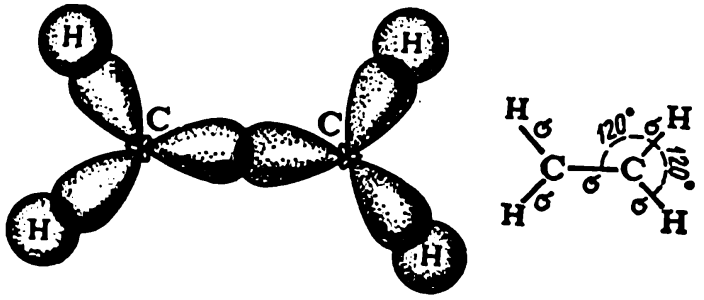



Fig. 126. Schéma illustrant la formation des liaisons σ dans la molécule d'éthylène.

σ et de deux liaisons π. Par exemple, la formation d'une molécule d'acétylène implique que dans chacun des atomes de carbone une orbitale *s* et une seule orbitale *p* assurent la création d'une orbitale

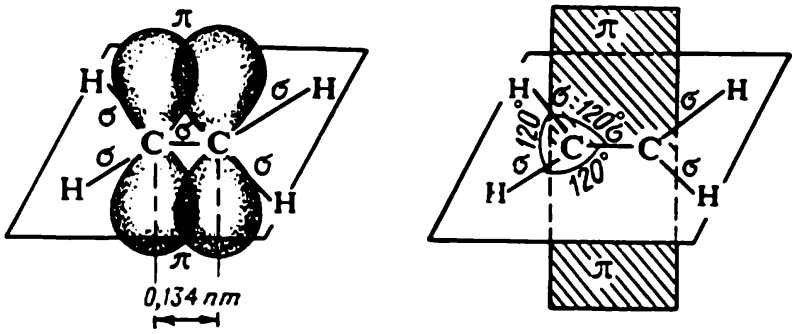



Fig. 127. Schéma illustrant la formation des liaisons π dans la molécule d'éthylène.

hybride *sp*. Ainsi il se forme deux nuages électroniques hybrides *sp* assurant l'établissement de deux liaisons σ. Les nuages électroniques des deux électrons *p* subsistant dans chacun des atomes de carbone conservent leur configuration initiale et assurent la formation de deux liaisons π. On trouve donc dans l'acétylène trois liaisons σ (une liaison C—C et deux liaisons C—H) orientées le long d'une même droite et deux liaisons π se trouvant dans deux plans perpendiculaires (fig. 128).

Les liaisons multiples (doubles et triples) se transforment facilement en des liaisons simples au cours des réactions ; la triple liaison se transforme d'abord en une liaison double et celle-ci en une liaison simple. Ce comportement résulte de leur grande réactivité et se manifeste dans les réactions d'addition aux atomes de carbone liés par une liaison double ou triple.

La transformation des liaisons multiples en liaisons simples tient à ce que les liaisons π sont plus fragiles et donc plus labiles que les liaisons σ. La formation des liaisons π est due à un recouvrement

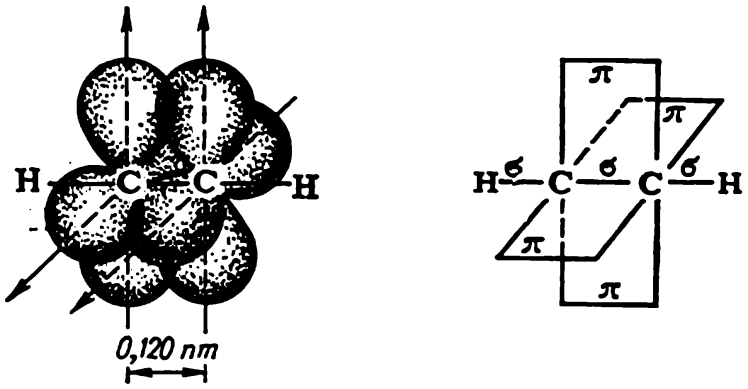



Fig. 128. Schéma illustrant la formation des liaisons π dans la molécule d'acétylène.

des nuages des électrons *p* d'axes parallèles bien plus petit que dans le cas de nuages électroniques se recouvrant le long de l'axe de liaison (nuages hybrides, d'électrons *s* ou d'électrons *p* orientés le long de l'axe de liaison).

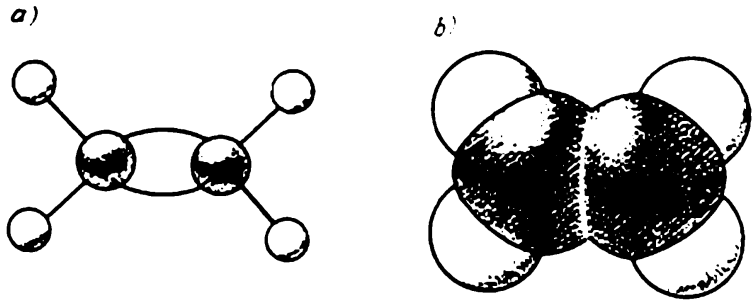



Fig. 129. Modèles de la molécule d'éthylène:
*a* — modèle à billes; *b* — modèle à segments.

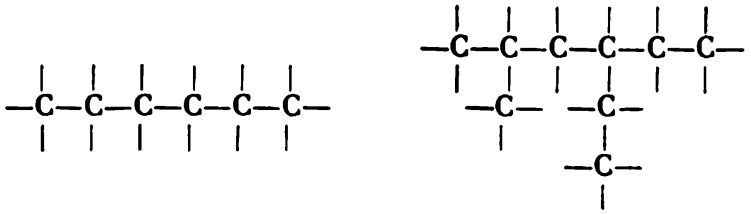
Les liaisons multiples sont plus solides que les liaisons simples. Par exemple, l'énergie de rupture de la liaison C≡C est égale à 535 kJ/mole, de la liaison C=C, à 423 kJ/mole et celle de la liaison C—C. à 264 kJ/mole.

Il s'ensuit que dans les formules deux traits sur trois de la liaison C≡C et un trait sur deux de la liaison C=C représentent des liaisons plus faibles que la liaison simple C—C.

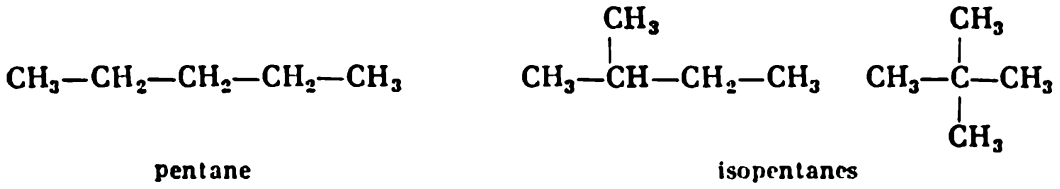
Les figures 129 et 130 représentent des modèles spatiaux à billes et à segments des composés à double liaison (éthylène) et à triple liaison (acétylène).

4. La théorie de la structure permet d'expliquer de nombreux cas d'isomérie des composés organiques.

Les chaînes d'atomes de carbone peuvent être linéaires ou ramifiées :



A la formule brute $C_5H_{12}$ correspondent trois hydrocarbures saturés (des pentanes), dont l'un est à chaîne linéaire et deux autres à chaînes différemment ramifiées :



pentane — isopentanes

A la formule brute $C_4H_8$ correspondent trois hydrocarbures non saturés (des butylènes), dont deux sont à chaînes linéaires, mais

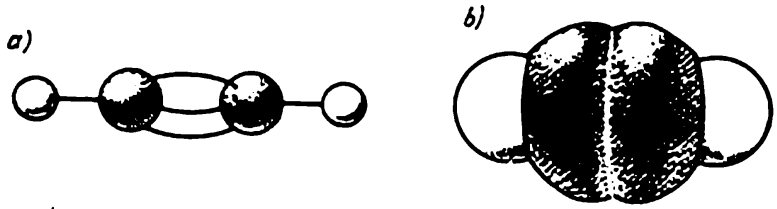
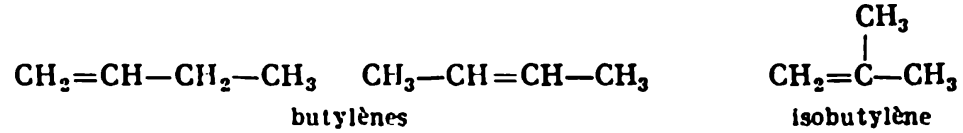


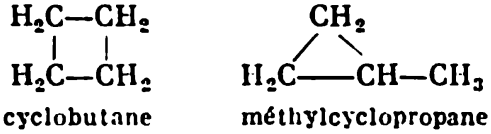

Fig. 130. Modèles de la molécule d'acétylène :
*a* — modèle à billes ; *b* — modèle à segments.

isomères quant à la position de la double liaison et un à chaîne ramifiée (isobutylène) :



butylènes — isobutylène

A ces hydrocarbures non saturés sont isomères deux hydrocarbures cycliques de la même composition $C_4H_8$ ; ces deux isomères cycliques ont pour formules développées :



cyclobutane — méthylcyclopropane

Des composés ayant la même composition centésimale et la même masse moléculaire peuvent également se distinguer les uns des autres par la position non équivalente dans la chaîne carbonée

d'atomes autres que les atomes de carbone (isomérie de position):

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}} \qquad CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

isomères du bromure de propyle $C_3H_7Br$

$$CH_3-CH_2-OH \qquad CH_3-O-CH_3$$

alcool éthylique $C_2H_6O$ éther diméthylique $C_2H_6O$

L'isomérie peut provenir non seulement d'un ordre différent d'enchaînement des atomes. On connaît plusieurs types d'*isomérie stérique*, caractérisés par ce que des composés de même composition et de même ordre d'enchaînement des atomes peuvent présenter une répartition spatiale différente de ses atomes ou groupements d'atomes.

Si, par exemple, un composé comporte un atome de carbone lié à quatre atomes ou groupements différents (*atome* dit *asymétrique*) *,

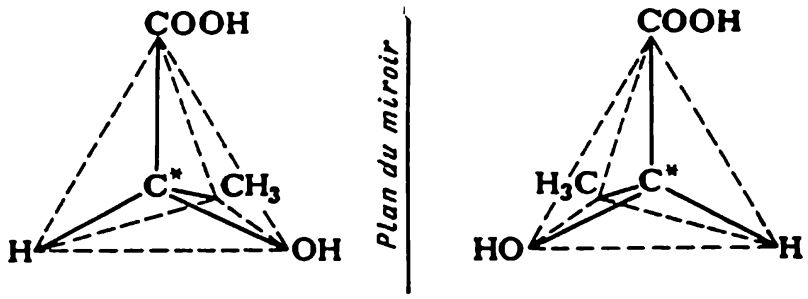


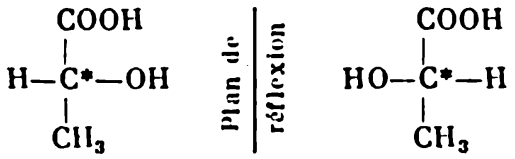

Fig. 131. Modèles tétraédriques des molécules des isomères optiques de l'acide lactique.

on peut concevoir deux isomères stériques de ce composé. La figure 131 représente deux modèles tétraédriques de l'acide lactique $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{*}{C}H}}-COOH$, où l'atome de carbone asymétrique (marqué par l'astérisque dans la formule) se trouve au centre du tétraèdre. On se rend compte que ces deux modèles ne sont pas superposables, car on ne peut les faire coïncider par réflexion dans un plan; par suite les configurations spatiales des molécules correspondent à deux substances différentes ayant certaines propriétés physiques et biologiques différentes. Ce type d'isomérie est l'*isomérie optique* **. La différence

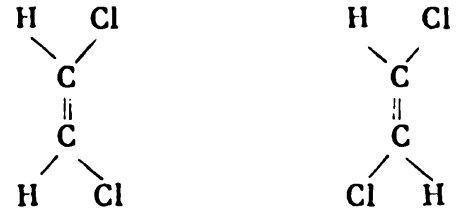
* La présence d'un tel atome rend la molécule asymétrique; il est évident que les deux modèles de molécules de la figure 131 ne sont pas symétriques, puisque aucun modèle n'admet de plan de symétrie.

** La présence d'un atome asymétrique dans une molécule entraîne l'apparition d'une activité optique, c.-à-d. fait dévier la lumière polarisée, d'où le nom d'*isomérie optique*.

dans la configuration des *isomères optiques* (ou *antipodes optiques*) se laisse représenter à l'aide des formules développées montrant les positions différentes des groupements liés à l'atome asymétrique; par exemple, les antipodes optiques de l'acide lactique se laissent représenter par les formules développées suivantes:




Nous avons indiqué ci-dessus (fig. 127) que les atomes de carbone liés entre eux par une double liaison se trouvaient dans un même plan; toutes les liaisons qu'ils établissent avec d'autres atomes se trouvent dans ce même plan et les angles de liaison sont approximativement les mêmes. Dans le cas où chacun de ces atomes de carbone est lié à des atomes ou à des groupements différents, on peut se trouver en présence d'une *isomérie géométrique* ou *isomérie cis-trans*. A titre d'exemple, on peut citer les isomères *cis-trans* du dichloroéthylène CHCl=CHCl:

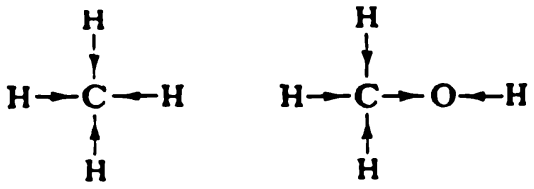



Dans la molécule de l'un des isomères les deux atomes de chlore se trouvent d'un seul côté de la double liaison, c'est la configuration *cis*; dans l'autre molécule, un atome de chlore se trouve d'un côté de la double liaison et l'autre atome de chlore se trouve du côté opposé, c'est l'isomère *trans*. Les propriétés physiques et chimiques des isomères géométriques sont différentes; leur existence tient à ce que la présence d'une double liaison s'oppose à une libre rotation des atomes autour de l'axe de liaison (pour qu'une rotation puisse se produire il faudrait rompre la liaison $\pi$; voir fig. 127).

5. Dans les molécules organiques ce sont surtout les atomes directement liés entre eux qui sont susceptibles d'exercer une influence réciproque. L'intensité de l'effet dépend de la nature de la liaison chimique et de la différence de l'électronégativité relative des atomes, donc de leur caractère polaire.

Ainsi, si on ne se réfère qu'aux formules brutes, les quatre atomes d'hydrogène devraient avoir les mêmes propriétés dans les molécules de méthane $CH_4$ et d'alcool méthylique $CH_4O$. Nous montrerons plus bas que dans la molécule d'alcool méthylique un des atomes d'hydrogène peut être remplacé par un atome d'un métal

alcalin, tandis que dans le méthane aucun des atomes d'hydrogène ne peut être remplacé par un atome métallique. La raison en est que dans l'alcool l'atome d'hydrogène pouvant être remplacé est directement lié à l'oxygène et non au carbone



*méthane* *alcool méthylique*

Les traits de liaison sont fléchés pour indiquer le sens de déplacement des doublets électroniques utilisés dans les liaisons covalentes, ce déplacement étant dû à la différence d'électronégativité des atomes liés. Dans le méthane, ce déplacement dans les liaisons H $\rightarrow$ $\rightarrow$ C est petit, puisque l'électronégativité du carbone (2,5) n'est que de peu supérieure à celle de l'hydrogène (2,1) (voir tableau 6). La molécule de méthane est de ce fait symétrique. Dans la molécule d'alcool méthylique la liaison O $\leftarrow$ H est fortement polarisée, l'électronégativité de l'oxygène (3,5) étant beaucoup plus grande, celui-ci attire à soi la paire électronique ; l'atome d'hydrogène lié à l'oxygène est beaucoup plus mobile et se laisse aisément détacher sous forme de proton.

Dans les composés organiques, les atomes qui ne sont pas directement liés entre eux sont susceptibles d'exercer une influence réciproque. Ainsi, dans l'alcool méthylique, la présence de l'oxygène accroît la réactivité non seulement de l'atome d'hydrogène qui lui est attaché, mais aussi des autres atomes d'hydrogène liés au carbone. Aussi l'alcool méthylique se laisse oxyder sans trop de difficultés, tandis que le méthane résiste à l'oxydation. Ce comportement tient à ce que l'oxygène du groupement hydroxyle attire à soi la paire électronique de la liaison $\overset{\delta+}{C} \rightarrow \overset{\delta-}{O}$, car l'électronégativité du carbone est petite devant celle de l'oxygène. De ce fait la charge efficace (voir § 39) de l'atome de carbone devient plus positive, ce qui entraîne un déplacement supplémentaire des paires électroniques dans les autres liaisons H $\rightarrow$ C dans l'alcool méthylique par rapport aux mêmes liaisons existant dans le méthane. Sous l'action des oxydants les atomes d'hydrogène liés à l'atome de carbone auquel est lié le groupement OH sont plus facilement détachés que ceux du méthane et s'unissent à l'oxygène pour donner de l'eau. L'atome de carbone lié au groupement OH est alors susceptible d'être encore plus fortement oxydé (voir § 171).

L'influence réciproque des atomes qui ne sont pas directement liés peut se transmettre assez loin le long de la chaîne carbonée ;

cet effet inducteur résulte du déplacement de la densité des nuages électroniques dans toute la molécule, provoqué par la présence d'atomes ou de groupements ayant une électronégativité différente. Cette influence réciproque peut se propager même à travers l'espace entourant la molécule s'il se produit une interpénétration des nuages électroniques des atomes en voie de rapprochement.

**163. Classification des composés organiques.** Tous les composés organiques peuvent être classés en trois séries se distinguant par la structure de la chaîne carbonée.

Les *composés à chaîne ouvrerte* constituant la *série acyclique*, ou *série aliphatique* ou *série grasse*, ainsi appelée parce qu'on y trouve les corps gras. Suivant la nature des liaisons entre les atomes de carbone, on subdivise les composés de cette série en composés *saturés* dont les molécules ne comportent que des liaisons simples entre les atomes, et en composés *non saturés* dont les molécules comportent des liaisons doubles ou triples entre les atomes de carbone.

Les *composés à chaîne fermée* formant la *série cyclique*. On les subdivise en:

a) *composés de la série aromatique* caractérisés par la présence dans leurs molécules d'un groupement cyclique de six atomes de carbone qui est le *noyau aromatique benzénique*. Ce groupement cyclique présente un système particulier de liaisons entre les atomes de carbone qui confère des propriétés chimiques spécifiques (*aromatiques*) aux molécules qui le renferment (voir § 167);

b) *composés alicycliques* dont font partie tous les autres composés carbocycliques; le nombre d'atomes de carbone dans leurs cycles est variable et selon la nature des liaisons entre les atomes de carbone ces composés peuvent être saturés ou non saturés.

*Composés hétérocycliques.* Dans les molécules de ces composés on trouve des cycles comportant en plus des atomes de carbone des atomes d'autres éléments (oxygène, azote, soufre, etc.).

Les composés de ces différentes séries se laissent subdiviser en *familles* ou *classes*.

Dans les séries des composés acycliques (aliphatiques) et des composés carbocycliques, les composés les plus simples sont les *hydrocarbures*, constitués seulement par des atomes de carbone et d'hydrogène. Tous les autres composés de ces séries sont considérés comme des *dérivés des hydrocarbures* obtenus par substitution d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène dans la molécule d'hydrocarbures par d'autres atomes ou groupements *.

Lorsqu'on enlève aux molécules d'hydrocarbures un ou plusieurs atomes d'hydrogène, le reste des molécules est désigné sous le nom

* Pour la série des composés hétérocycliques la classification s'effectue d'après les groupements hétérocycliques comportant cinq, six ou plus d'atomes dont des hétéro-atomes (azote, oxygène, soufre, etc.).

de *radicaux d'hydrocarbures*. Les radicaux monovalents sont désignés par le symbole R—, les radicaux bivalents par le symbole —R— (ou $R\langle$) et les radicaux trivalents par le symbole —$R\langle$.

Les atomes ou les groupements d'atomes qui se substituent aux atomes d'hydrogène dans les hydrocarbures sont appelés *groupements fonctionnels* ou *caractéristiques* *. Les groupements fonctionnels confèrent aux substances qui les renferment des propriétés générales identiques. Ci-dessous sont indiqués les formules et les noms de certaines classes des composés organiques que l'on appelle aussi des fonctions (les formules et les noms des groupements fonctionnels sont indiqués entre parenthèses).

*Dérivés halogénés des hydrocarbures*

| R—F | R—Cl | R—Br | R—I |
|---|---|---|---|
| dérivés fluorés | dérivés chlorés | dérivés bromés | dérivés iodés |

*Composés oxygénés*

R—OH — alcools et phénols (—OH groupement hydroxyle des alcools et des phénols)

R—O—R ou R—O—R′ — éthers



aldéhydes



cétones

ou





acides carboxyliques

(>C=O groupement carbonyle) (—C(=O)OH groupement carboxylique)



ou



éthers composés (esters)



chlorures d'acides



anhydrides d'acides

*Composés azotés*

R—$NO_2$ — dérivés nitrés (—$NO_2$ groupement nitré)

R—$NH_2$





amines (—$NH_2$, >NH, ≡N groupements aminés)

*Composés sulfurés*

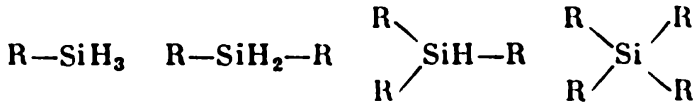
| R—SH | R—S—R | R—$SO_2$OH |
|---|---|---|
| thioalcools et thiophénols (—SH groupement sulfhydryle) | thioéthers ou sulfures | acides sulfoniques (—$SO_2$OH groupement sulfonique) |

* Le terme *groupement caractéristique* a été adopté par la nomenclature des composés organiques élaborée par IUPAC.

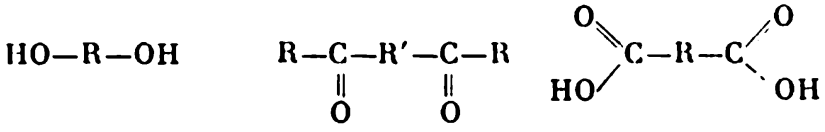
*Composés organo-élémentaires*

a) Composés organométalliques *

b) Composés organosiliciés (silicones)

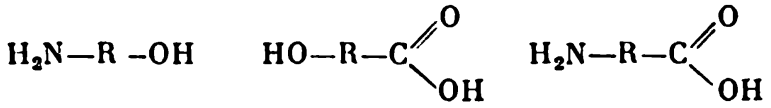


On connaît également des composés à plusieurs fonctions semblables



alcools diatomiques — dicétones — acides dibasiques

Les composés comportant plusieurs groupements fonctionnels différents sont dits *à fonctions multiples*:



amino-alcools — oxacides — acides aminés

Les composés à fonctions multiples ont des caractéristiques mixtes. Par exemple, les acides aminés manifestent simultanément des propriétés d'amines et d'acides, mais ces propriétés sont modifiées par l'influence réciproque des fonctions.

On connaît un grand nombre de classes de composés organiques, aussi nous n'en examinerons brièvement que les plus importantes.

**164. Les hydrocarbures saturés** **. Le composé le plus simple de cette classe est le méthane $CH_4$. C'est un gaz léger, incolore, inodore, inflammable et très peu soluble dans l'eau. Sa température d'ébullition est —161,5 °C et sa température de solidification —182,5°C.

Il est assez répandu à l'état naturel, c'est le constituant essentiel des *gaz naturels* (97 %); le *gaz associé au pétrole* en renferme des quantités importantes, de même que le *gaz de cokerie*. Il se dégage du fond des marais et des eaux stagnantes par décomposition à l'abri de l'air des restes végétaux; c'est pour cela qu'on le désigne parfois sous le nom de *gaz des marais*. Enfin le méthane s'accumule constamment dans les houillères où on l'appelle le *grisou*.

---

I II III IV

* M, M, M, M — métaux de valence 1, 2, 3 et 4.

** Selon la nomenclature systématique de l'IUPAC les hydrocarbures saturés sont appelés *alcanes*. On rencontre souvent leur ancienne dénomination, es *paraffines*, ce qui signifie qu'ils ont peu d'affinité chimique.

Les mélanges de méthane et d'air sont explosibles (surtout dans le rapport de 1 à 10).

La molécule de méthane est stable. Dans les conditions ordinaires le méthane réagit énergiquement (avec explosion) avec le fluor, lentement avec le chlore et à peine avec le brome. Les réactions avec le chlore et le brome sont accélérées par la lumière et par élévation de température; ces réactions consistent en une *substitution* successive des atomes d'halogène aux atomes d'hydrogène pour donner des *dérivés halogénés*; par exemple

$$CH_4+Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{chlorure}\\ \text{de méthyle}\\ \text{ou chloro-}\\ \text{méthane}}}{CH_3Cl}+HCl$$

$$CH_3Cl+Cl_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{dichloro-}\\ \text{méthane}}}{CH_2Cl_2}+HCl, \quad \text{etc.}$$

Le méthane brûle avec une flamme bleuâtre presque incolore en dégageant une grande quantité de chaleur (879 kJ/mole). Néanmoins dans les conditions normales il ne se laisse pas oxyder par une solution de permanganate de potassium (la coloration violette de la solution de $KMnO_4$ ne disparaît pas au contact des hydrocarbures saturés).

Le méthane est le premier terme de la série homologue des hydrocarbures saturés:

| $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$ | $C_5H_{12}$ | $C_6H_{14}$ | ... $C_{10}H_{22}$. etc. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| méthane | éthane | propane | butane | pentane | hexane | décane |

Dans tous ces composés les liaisons entre les atomes de carbone sont simples et chaque atome de carbone est saturé par liaison avec des atomes d'hydrogène. La composition de ces composés homologues répond à la formule générale $C_nH_{2n+2}$ (où $n$ est le nombre d'atomes de carbone); il est donc facile d'écrire la formule de n'importe quel carbure saturé connaissant le nombre d'atomes de carbone, par exemple $C_{18}H_{38}$ — octadécane, $C_{100}H_{202}$ — hectane.

La composition des radicaux monovalents obtenus en enlevant un atome d'hydrogène à la molécule d'un hydrocarbure saturé est donnée par la formule $C_nH_{2n+1}$—. La nomenclature des radicaux s'établit en remplaçant la terminaison *ane* dans le nom du carbure par *yle*. Le dérivé du méthane est le *méthyle* $CH_3$—, le dérivé de l'éthane est l'*éthyle* $C_2H_5$—, celui du propane est le *propyle* $C_3H_7$—, etc.

De même que dans toute autre série homologue, dans la série du méthane se manifeste la loi générale de la nature du passage des variations quantitatives aux changements qualitatifs. Chaque fois que la composition d'une molécule varie d'un groupement $CH_2$, on obtient une nouvelle substance qui, bien que jouissant des mêmes propriétés

générales, présente quelques propriétés nouvelles. Les différences entre les différents termes homologues se reflètent dans leurs propriétés physiques. Les premiers termes (de $CH_4$ à $C_4H_{10}$) sont gazeux; les termes normaux (de $C_5H_{12}$ à $C_{16}H_{34}$) sont liquides aux températures inférieures à 20 °C, tandis que les termes supérieurs sont solides dans les conditions normales. D'une façon générale les températures d'ébullition et de solidification sont d'autant plus élevées que la masse moléculaire de l'hydrocarbure considéré est grande.

En ce qui concerne les propriétés chimiques des hydrocarbures saturés, elles sont semblables à celles du méthane. Ce sont des substances chimiquement inertes qui ne participent qu'à des réactions de *substitution* de l'hydrogène; ces réactions sont très lentes et à froid n'assurent pas la décoloration des solutions de brome et de permanganate de potassium.

Tous les hydrocarbures saturés sont combustibles et peuvent être utilisés comme carburants. Ils entrent dans la composition du pétrole et des produits de sa distillation. Par *distillation fractionnée* le pétrole est séparé en *fractions* ayant des températures d'ébullition différentes; on obtient ainsi les produits suivants:

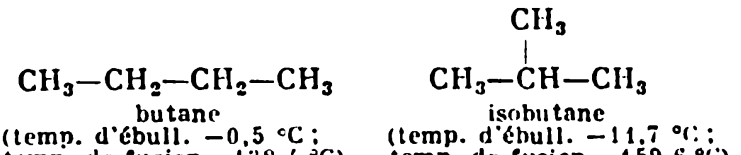
a) les *essences* (temp. d'ébull. 40-180 °C) renferment les hydrocarbures de $C_5H_{12}$ à $C_{10}H_{22}$; une deuxième distillation permet d'en extraire des produits plus légers ayant des points d'ébullition compris dans des limites plus étroites: l'*éther de pétrole* (40-70 °C), l'*essence d'aviation* (70-100 °C), l'*essence auto* (100-120 °C);

b) les *kérosènes* (temp. d'ébull. 180-270 °C) renferment les hydrocarbures de $C_{10}H_{22}$ à $C_{16}H_{34}$;

c) les *huiles solaires* (temp. d'ébull. 270-360 °C) renferment les hydrocarbures de $C_{12}$ à $C_{20}$; on en tire des lubrifiants et des gas-oil;

d) les *mazouts* (renfermant de 40 à 50 % de résidus pétroliers) renferment des hydrocarbures encore plus lourds (supérieurs); on en tire des *huiles lourdes*, la *vaseline* et la *paraffine*.

Nous avons déjà mentionné qu'à mesure qu'augmente dans les molécules le nombre d'atomes de carbone, augmente le nombre d'isomères des hydrocarbures saturés. Le méthane $CH_4$, l'éthane $C_2H_6$ et le propane $C_3H_8$ n'ont pas d'isomères; mais on connaît deux butanes $C_4H_{10}$:




Il existe trois isomères du pentane $C_5H_{12}$, cinq isomères de l'hexane $C_6H_{14}$, neuf heptanes $C_7H_{16}$, 18 octanes $C_8H_{18}$, 35 nonanes $C_9H_{20}$. Tous ces isomères ont été isolés. Il doit exister 75 isomères du décane et 4347 isomères répondant à la formule $C_{15}H_{32}$. Pour les homologues supérieurs on ne connaît qu'un petit nombre d'isomè-

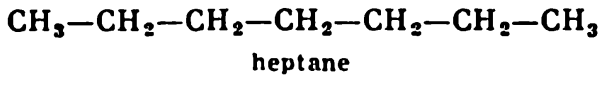
res, mais leur existence a été prévue et justifiée par la théorie de Boutlérov. C'est Boutlérov qui réussit pour la première fois la synthèse d'un hydrocarbure à chaîne ramifiée — l'isobutane.

Les différents homologues et leurs isomères ont des propriétés physiques et chimiques différentes. Une importante ramification de la chaîne carbonée donne souvent lieu à une élévation des températures de congélation, de sorte que les essences qui contiennent ces hydrocarbures ne sauraient être utilisées dans les conditions hivernales.

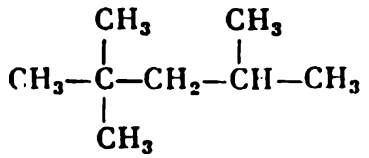
La différence de comportement chimique se manifeste notamment en ce que certains hydrocarbures entrant dans la composition des carburants pour moteurs ont tendance à *détoner*.

La détonation des carburants pour moteurs correspond à une décomposition très rapide des hydrocarbures qui se produit brusquement lors de la compression du mélange combustible dans les cylindres des moteurs. La détonation ne permet pas d'obtenir des taux de compression élevés et donne lieu à un excès de consommation du carburant et à une mise hors d'état rapide des moteurs. Les propriétés détonantes des carburants sont liées à la structure ramifiée des chaînes carbonées dans les molécules d'hydrocarbures. Les isomères à chaînes fortement ramifiées détonent beaucoup moins facilement que les isomères à chaînes non ramifiées.

On caractérise les propriétés antidétonantes des carburants par indication du *nombre d'octane*. Pour définir le nombre d'octane on prend comme substances de référence, d'une part, un heptane $C_7H_{16}$ à chaîne non ramifiée qui détone très facilement, et, d'autre part, un isomère de l'octane (iso-octane) à chaîne ramifiée peu détonant:



heptane

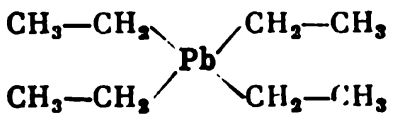


iso-octane

On pose que le nombre d'octane de l'heptane est égal à zéro et celui de l'iso-octane à 100. Si un carburant a un nombre d'octane égal à 80, cela signifie que mélangé à l'air il détonera (à taux de compression égal) comme le ferait un mélange à 80 % d'iso-octane et à 20 % d'heptane.

On arrive à accroître le nombre d'octane d'un carburant en augmentant sa teneur en hydrocarbures à chaînes ramifiées ainsi que par addition d'*antidétonants*, notamment du plombtétraéthyle qui même en petite quantité réduit les détonations.

Le *plombtétraéthyle* est un liquide lourd, toxique, dont la molécule répond à la formule développée:



C'est un composé organométallique, donc un composé où les radicaux hydrocarbonés sont directement liés à un atome métallique. Ces substances trouvent de nombreuses applications.

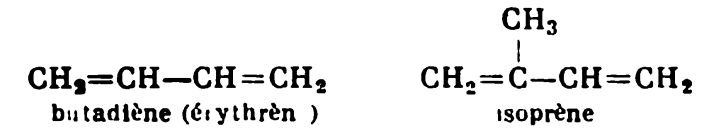
**165. Hydrocarbures non saturés.** L'hydrocarbure non saturé le plus simple à double liaison est l'*éthylène* $C_2H_4$ ou $CH_2 = CH_2$; c'est le premier terme de la série homologue des carbures *éthyléniques* *:

| $C_2H_4$ | $C_3H_6$ | $C_4H_8$ | $C_5H_{10}$ | $C_6H_{12}$ ... $C_{10}H_{20}$, | etc. |
|---|---|---|---|---|---|
| éthène | propène | butène | pentène | hexène | décène |

La composition de tout terme de cette série répond à la formule générale $C_nH_{2n}$ (*n* est le nombre d'atomes de carbone).

La composition des termes de la série homologue des hydrocarbures *acétyléniques* non saturés (à triple liaison) dont le premier terme est l'*acétylène* $C_2H_2$ ou $CH{\equiv}CH$ répond à la formule générale $C_nH_{2n-2}$.

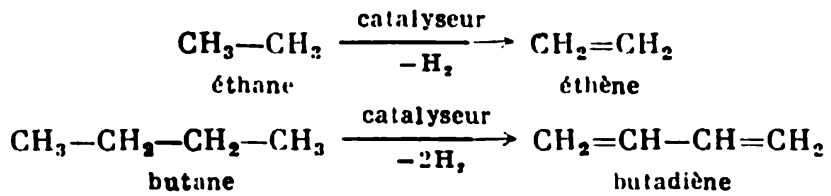
La formule générale $C_nH_{2n-2}$ exprime également la composition des hydrocarbures possédant deux doubles liaisons dont le *butadiène* (ou *érythrène*) $C_4H_6$ et l'*isoprène* $C_5H_8$, qui répondent aux formules développées



butadiène (érythrène) — isoprène

On connaît des hydrocarbures à plusieurs liaisons doubles (*polyènes*) ou triples.

On peut préparer sans difficulté les hydrocarbures non saturés à partir des hydrocarbures saturés par leur *déshydrogénation*. Par exemple, en partant de l'éthane contenu dans le gaz associé au pétrole, on obtient l'éthène et à partir du butane, le butadiène

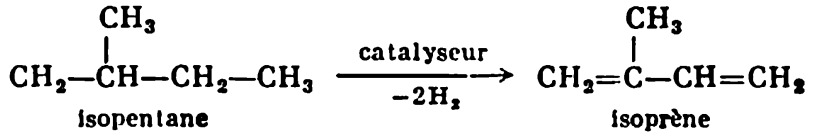


éthane — éthène

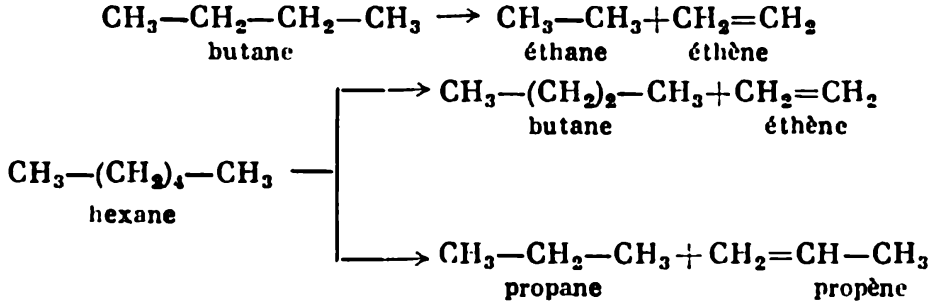
butane — butadiène

* Auparavant on désignait les hydrocarbures éthyléniques sous le nom d'*oléfines* et ceux qui comportent deux doubles liaisons sous le nom de *dioléfines*. D'après la nouvelle nomenclature de l'IUPAC, les carbures éthyléniques sont appelés *alcènes*, les carbures à deux liaisons doubles — *alcadiènes* et les carbures acétyléniques — *alcynes*.

L'isoprène peut être obtenu par déshydrogénation de l'isopentane :




Un procédé important de préparation de l'éthène et de ses homologues est le cracking des produits gazeux et liquides dérivés du pétrole. Le *cracking* est le procédé permettant de scinder des hydrocarbures à chaînes longues en hydrocarbures à chaînes plus courtes ; on distingue le *cracking catalysé* et le *cracking thermique* consistant à chauffer sous pression des hydrocarbures saturés à 500-700 °C. Par exemple




Le cracking des produits pétroliers permet d'obtenir des mélanges d'hydrocarbures à bas points d'ébullition (essence par exemple) à partir d'hydrocarbures à hauts points d'ébullition. Par cracking on obtient toujours à côté d'hydrocarbures saturés des hydrocarbures non saturés. Les hydrocarbures non saturés obtenus par cracking ou par déshydrogénation d'hydrocarbures saturés contenus dans les gaz associés au pétrole sont largement utilisés comme matière première dans l'industrie de la synthèse organique pour la fabrication de matières plastiques, de fibres synthétiques, d'alcools, de détergents, de caoutchoucs synthétiques, de solvants et d'autres produits encore.

A l'intérieur de leurs séries homologues les propriétés physiques des hydrocarbures éthyléniques et acétyléniques varient d'une manière aussi régulière que dans la série des hydrocarbures saturés : dans les conditions normales les premiers termes sont gazeux, les composés plus complexes sont liquides et les termes supérieurs sont des corps solides dont les points de fusion et d'ébullition sont d'autant plus élevés que la molécule est plus complexe.

Par leurs propriétés chimiques, les hydrocarbures non saturés se distinguent nettement des hydrocarbures saturés. Ils présentent une grande affinité chimique et leur insaturation se manifeste par le fait qu'ils peuvent donner des *dérivés d'addition*. Ces réactions ont pour résultat d'attacher aux atomes de carbone liés par une liaison double ou triple des atomes ou des groupements d'atomes. Les liai-

sons doubles et triples sont assez facilement rompues et se transforment en liaisons simples.

Ainsi l'éthène et l'acétylène fixent facilement le brome et se transforment en dérivés bi- et tétrahalogénés :

$$\underset{\text{éthène}}{CH_2=CH_2} + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{dibromo-éthane}}{CH_2Br-CH_2Br}$$

$$\underset{\text{acétylène}}{CH \equiv CH} \xrightarrow{+Br_2} \underset{\text{dibromo-éthène}}{CHBr=CHBr} \xrightarrow{+Br_2} \underset{\text{tétrabromo-éthane}}{CHBr_2-CHBr_2}$$

Ces réactions peuvent servir à déceler la présence d'hydrocarbures non saturés, car la coloration brune du brome disparaît rapidement.

Une autre réaction caractéristique de l'existence de liaisons multiples est la réaction d'oxydation par le permanganate de potassium : les composés non saturés s'oxydent facilement avec rupture des liaisons multiples ; les solutions violettes de $KMnO_4$ se décolorent alors.

Une propriété importante des hydrocarbures non saturés est l'aptitude de leurs molécules à s'unir les unes aux autres ou aux molécules d'autres hydrocarbures non saturés (réaction de *polymérisation*, voir § 177).

L'*éthène* (ou *éthylène*) $C_2H_4$ est un gaz incolore ayant une odeur faible et agréable ; il est assez soluble dans l'eau. Il bout *à* —103,8 °C et se solidifie *à* —169,5 °C. Il brûle à l'air avec une flamme peu éclairante.

L'éthène sert de matière première pour la synthèse de différents produits organiques dont l'alcool éthylique, l'oxyde d'éthène, l'éthylène-glycol (antigel), le polyéthylène (§ 177), etc.

L'*acétylène* $C_2H_2$ est un gaz incolore d'une odeur spéciale et faible qui bout à —83,8 °C et qui se solidifie à —80,8 °C. L'odeur désagréable de l'acétylène technique préparé à partir du carbure de calcium est due à la présence d'impuretés. A l'air l'acétylène brûle avec une flamme qui file intensément. Sa combustion dégage beaucoup de chaleur, aussi utilise-t-on le chalumeau oxyacétylénique pour la *soudure autogène* des métaux et leur découpage ; la température de la flamme atteint 3150 °C. L'acétylène peut exploser spontanément et ses mélanges avec l'air d'une teneur en acétylène comprise entre 2,3 et 80,7 % explosent par étincellement. Il est peu soluble dans l'eau mais se dissout dans l'acétone qui sous une pression de 1,2 à 1,5 MPa peut en dissoudre 300 volumes ; ces solutions ne présentent pas de danger d'explosion.

Un des procédés courants de préparation de l'acétylène consiste à faire agir l'eau sur le carbure de calcium :

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow CH \equiv CH + Ca(OH)_2$$

Le procédé moderne de préparation de l'acétylène consiste dans la pyrogénation (transformation à haute température) des hydrocarbures, notamment du méthane:

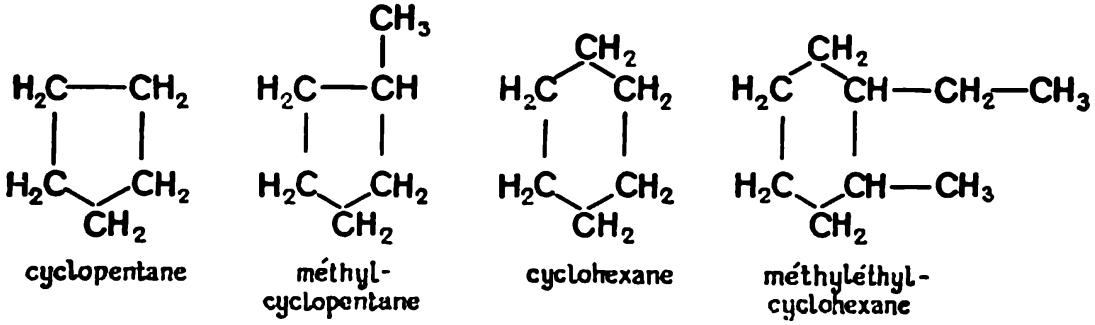
$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} CH \equiv CH + 3H_2$$

Tout comme l'éthène, l'acétylène est une matière première importante. Il sert à fabriquer l'aldéhyde acétique, l'alcool éthylique, l'acide acétique, des caoutchoucs synthétiques, des matières plastiques, etc.

Le chimiste russe A. E. Favorsky et ses disciples ont apporté d'importantes contributions à la chimie des hydrocarbures acétyléniques. Favorsky a étudié les regroupements des molécules de ces composés dans les réactions chimiques et a établi des règles pour le contrôle de ces réactions.

**166. Les hydrocarbures cycliques saturés.** Dans les années 80 du 19e siècle, V. V. Markovnikov a montré qu'à la différence des pétroles américains, le pétrole de Bakou est surtout constitué par des hydrocarbures cycliques, dont les chaînes fermées comportent cinq ou six atomes de carbone. Dans les molécules de ces hydrocarbures les liaisons entre les atomes de carbone sont simples, comme dans les molécules des hydrocarbures saturés à chaînes linéaires; leurs propriétés ressemblent donc à celles des paraffines et par suite on les appelle aujourd'hui des *cycloparaffines* ou *cyclanes* *. Ils font partie des composés alicycliques.

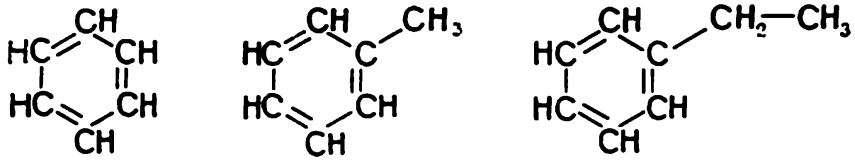
Exemples de cycloparaffines:



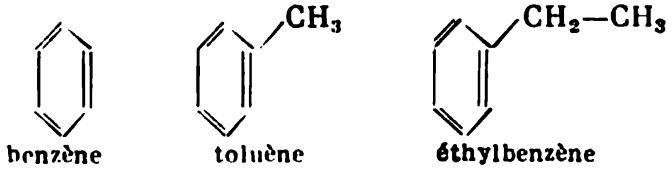

**167. Hydrocarbures aromatiques.** La série des composés *aromatiques* est un important groupe des hydrocarbures cycliques; les composés les plus simples sont le *benzène* $C_6H_6$ et ses homologues tels le *toluène* (méthylbenzène) $C_6H_5—CH_3$ et l'*éthylbenzène* $C_6H_5—CH_2CH_3$; leur composition répond à la formule générale $C_nH_{2n-6}$ et leur structure se laisse représenter par les formules de constitu-

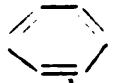
* Selon la nomenclature de l'IUPAC, on les appelle *cycloalcanes*.

tion :

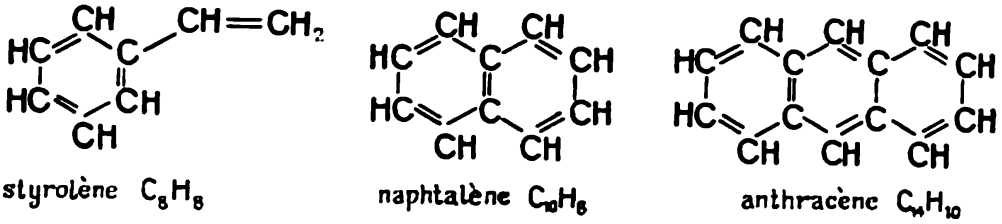



On trouve dans tous ces composés un groupement cyclique de six atomes de carbone — le *noyau aromatique benzénique*. La formule de constitution du noyau benzénique a été proposée en 1865 par le chimiste allemand A. Kékulé ; elle comporte trois liaisons doubles et trois liaisons simples qui alternent dans un hexaèdre. On la représente par un hexaèdre en omettant les symboles C et H se rapportant au noyau, par exemple

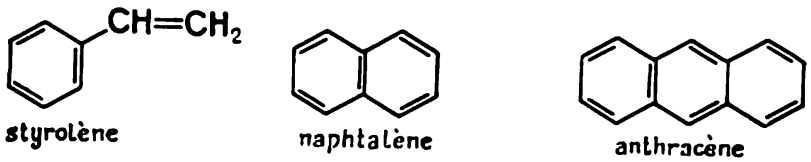



Le radical monovalent du benzène $C_6H_5$— que l'on représente par  — et qui se forme en enlevant un atome d'hydrogène à l'un quelconque des atomes de carbone du noyau benzénique est appelé *phényle*.

On connaît des hydrocarbures aromatiques présentant dans leurs chaînes latérales des liaisons multiples tel le *styrolène* ainsi que des composés *à plusieurs noyaux benzéniques*, tels le *naphtalène* et l'*anthracène* :

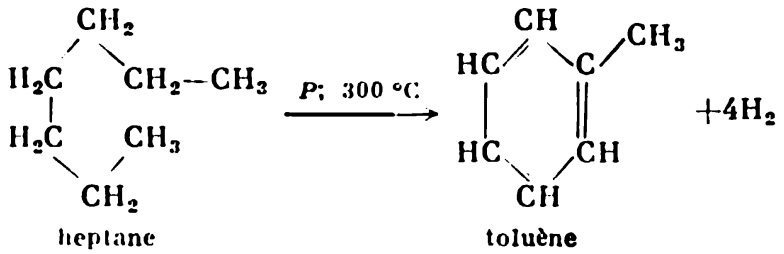



ou sous forme simplifiée :



Les hydrocarbures aromatiques sont retirés du goudron de houille que l'on obtient par cokéfaction de la houille ; une autre source importante de ces hydrocarbures est le pétrole de certains gisements, celui de Maïkop par exemple. Pour satisfaire les besoins croissants en hydrocarbures aromatiques on les prépare par le procédé catalytique d'*aromatisation* des hydrocarbures acycliques du pétrole.

Ce problème a été résolu par Zélinsky, Kazansky et Platé, qui élaborèrent une méthode de transformation d'hydrocarbures saturés en hydrocarbures aromatiques. Ainsi par chauffage de l'heptane $C_7H_{16}$ en présence d'un catalyseur on obtient du toluène :



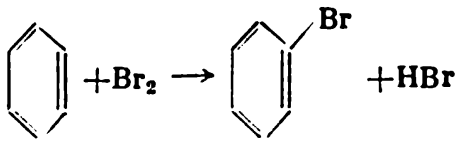

Les composés aromatiques et leurs dérivés sont largement utilisés pour la fabrication de matières plastiques, de colorants synthétiques. de préparations thérapeutiques, d'explosifs, de caoutchoucs synthétiques et de détergents.

Le benzène et tous les composés renfermant un noyau benzénique ont été appelés au début du XIX$^e$ siècle substances aromatiques parce que les premiers composés étudiés de cette série possédaient une odeur particulière rappelant celle d'une huile essentielle. Actuellement à cette série appartiennent de nombreuses substances dénuées d'odeur agréable mais possédant l'ensemble des propriétés caractéristiques des substances aromatiques.

Le *benzène* est un liquide incolore et odorant qui bout à 80,1 °C et qui fond à 5,5 °C. Les propriétés aromatiques du benzène déterminées par les particularités de sa structure se manifestent par la stabilité relative du noyau benzénique, malgré son caractère non saturé. Ainsi à la différence des hydrocarbures non saturés à doubles liaisons éthyléniques, le benzène résiste bien aux oxydants ; tout comme les hydrocarbures saturés, il ne décolore pas les solutions de permanganate de potassium. Les réactions d'addition ne sont pas caractéristiques ni pour le benzène, ni pour les autres composés aromatiques ; ce sont les réactions de substitution des atomes d'hydrogène du noyau benzénique qui les caractérisent surtout. Citons quelques réactions de substitution bien caractéristiques.

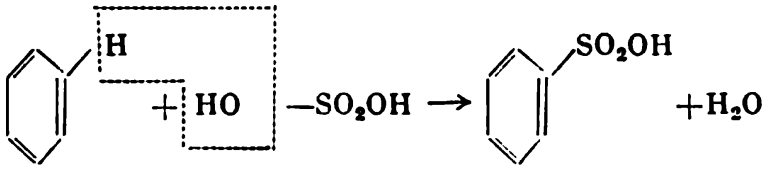
*Réaction d'halogénation.* En faisant agir le brome ou le chlore (en présence de catalyseurs) sur le benzène, on obtient des *dérivés*

*halogénés*:



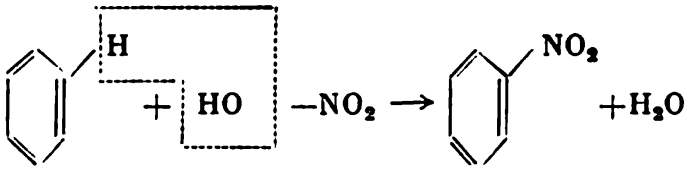

bromobenzène

*Réaction de sulfuration.* Par action de l'acide sulfurique concentré (à chaud) on obtient des *acides sulfoniques*



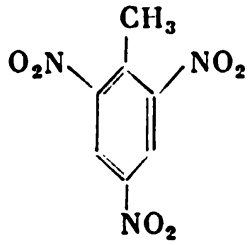

acide sulfurique — acide benzènesulfonique

*Réaction de nitratation.* Par action de l'acide nitrique concentré (en présence de $H_2SO_4$ concentré) on obtient des *composés nitrés*




acide nitrique — nitrobenzène

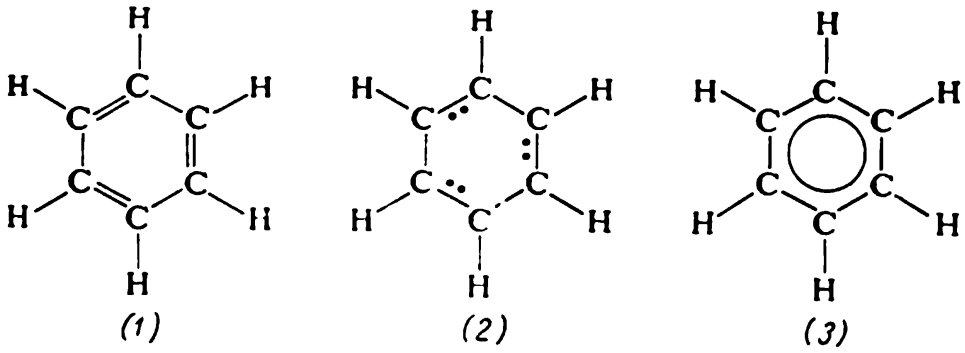
Par nitratation du toluène on obtient une substance explosive — le *trinitrotoluène* (*trotyl* ou *tolite*):




On utilise en qualité d'explosifs de nombreux autres *composés polynitrés* (renfermant trois ou plusieurs groupements $—NO_2$). Les composés nitrés peuvent être réduits à l'état d'amines (§ 175).

Il résulte de ces différentes propriétés que la formule de Kékulé décrivant la formule du benzène (1) sous la forme d'un cycle fermé où alternent les liaisons doubles et simples ne saurait exprimer correctement la nature des liaisons entre les atomes de carbone du noyau benzénique. En effet cette formule implique l'existence dans le benzène de trois liaisons $\pi$, donc de trois paires d'électrons $\pi$ localisées chacune entre deux atomes de carbone voisins. Si on représente ces électrons $\pi$ par des points, la structure du benzène sera repré-

sentée par le schéma (2):



(1) (2) (3)

L'expérience montre cependant que dans le noyau benzénique il n'y a pas de doubles liaisons de type ordinaire alternant avec des liaisons simples et que toutes les liaisons entre les atomes de carbone

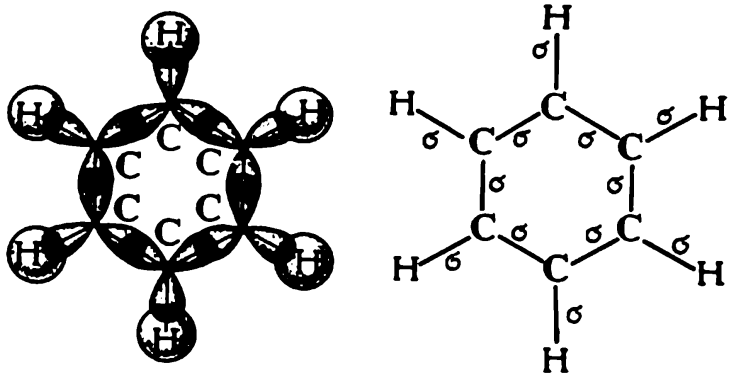


Fig. 132. Schéma illustrant la formation des liaisons σ dans la molécule de benzène.

sont équivalentes. La longueur de ces liaisons (0,140 nm) est intermédiaire entre celle d'une liaison C—C simple (0,154 nm) et celle d'une double liaison éthylénique C=C (0,134 nm) existant dans d'autres composés organiques (non aromatiques).

Chaque atome de carbone d'un noyau benzénique se trouve dans un état d'hybridation $sp^2$ et utilise trois électrons de valence pour former des liaisons σ avec les deux atomes de carbone voisins et un atome d'hydrogène. Les six atomes de carbone et toutes les liaisons σ C—C et C—H se trouvent dans un même plan (fig. 132). Mais le nuage du quatrième électron de valence de chaque atome de carbone (c'est le nuage de l'électron *p*, ne participant pas à l'hybridation) se présente sous forme d'un haltère et est orienté perpendiculairement au plan du noyau benzénique. Chacun de ces nuages électroniques subit un recouvrement mutuel avec les nuages des électrons *p* des atomes de carbone voisins, ce recouvrement se produisant au-dessus et au-dessous du plan du noyau. Cet état de recouvrement

est illustré par la figure 133, *a* et en projection par la figure 133, *b*. La densité des nuages des électrons π est répartie uniformément entre toutes les liaisons C—C du noyau benzénique. Cela signifie que les six électrons π sont communs à tous les atomes de carbone du noyau et forment un nuage électronique annulaire collectif (*sextuor électronique aromatique*). C'est par ces considérations que l'on arrive

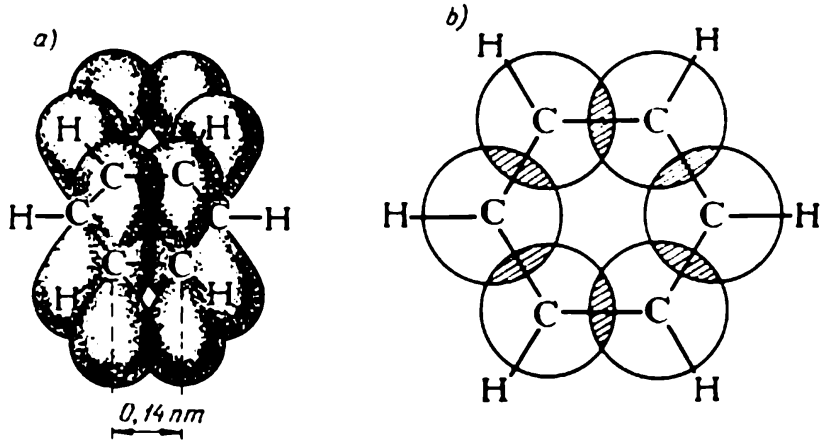



Fig. 133. Schéma illustrant le recouvrement des nuages des électrons π dans la molécule de benzène.

à expliquer l'équivalence des liaisons aromatiques qui déterminent les propriétés spécifiques (aromatiques) du noyau benzénique. Pour exprimer la répartition uniforme du nuage des électrons π et l'égalisation des liaisons dans le benzène, on utilise parfois la formule

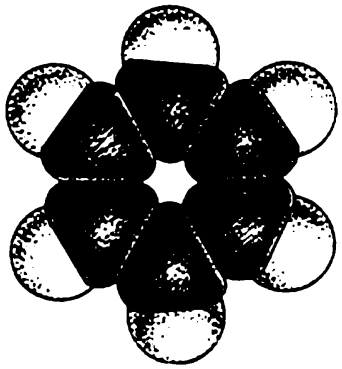


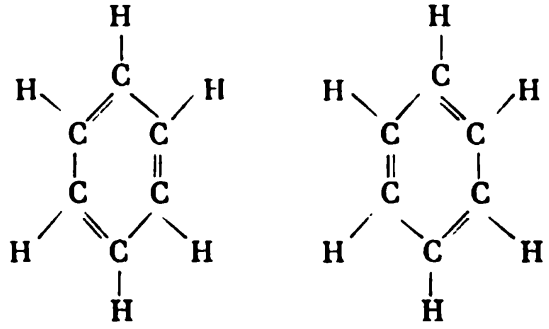
Fig. 134. Modèle à segments de la molécule de benzène.

(3) (p. 136). On remplace alors le symbole du noyau benzénique de Kékulé qui est un hexagone avec alternance des liaisons doubles et simples (1a) par un hexagone à l'intérieur duquel est tracé un cercle (3a) :

(1a) (3a)

La figure 134 représente le modèle à segments de la molécule de benzène.

Du point de vue de la méthode de superposition des schémas de valence, la structure de la molécule de benzène selon la formule développée (3) doit être considérée comme intermédiaire entre les deux structures possibles répondant aux formules de Kékulé:



Comme dans la molécule de benzène les trois paires électroniques sont communes aux six atomes de carbone du noyau benzénique, les liaisons qu'elles forment sont des liaisons hexacentrées (cf. § 44).

**168. Les dérivés halogénés des hydrocarbures.** On appelle dérivés halogénés les composés pouvant être considérés comme étant les produits de substitution d'un ou de plusieurs atomes d'halogènes à un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule d'hydrocarbure. Ci-dessous nous donnons quelques exemples de composés halogénés.

Le *dichlorométhane* ou *chlorure de méthylène* $CH_2Cl_2$ est un liquide qui bout à 40,1 °C; utilisé comme solvant.

Le *chloroforme* $CHCl_3$ (*trichlorométhane*) est un liquide bouillant à 61,2 °C, bon dissolvant; utilisé comme anesthésique général.

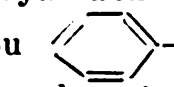
Le *tétrachlorure de carbone* (*tétrachlorométhane*) $CCl_4$ est un liquide lourd incombustible bouillant à 76,8 °C; utilisé comme solvant pour l'extraction des graisses et des huiles végétales, pour le dégraissage des tissus et dans les extincteurs d'incendie.

Le *dichlorodifluorométhane* $CF_2Cl_2$ (*fréon*-12) est un liquide bouillant à 29,8 °C, non toxique, ne réagissant pas avec les métaux à la température ordinaire. Sa vaporisation s'accompagne de l'absorption d'une grande quantité de chaleur. Il est utilisé comme les autres *fréons* (polychlorofluorocarbures) dans les réfrigérateurs ainsi qu'en qualité de solvant pour la production d'aérosols.

Le *chlorure de vinyle* $CH_2=CH-Cl$ est un dérivé de l'éthène. C'est un gaz incolore qui s'obtient par fixation de l'hydrogène chloré par la molécule d'acétylène. Il se polymérise facilement et sert à la fabrication du polychlorure de vinyle (voir § 177).

*Tétrafluoro-éthylène* $CF_2=CF_2$. C'est un gaz incolore obtenu par pyrolyse du fréon-22 ($CHF_2Cl$). Il est utilisé pour la fabrication de plastiques fluorés (voir § 177).

Certains dérivés halogénés des carbures font partie des *pesticides* (insecticides et fongicides) utilisés en agriculture *.

**169. Alcools et phénols.** Les *alcools* sont des dérivés d'hydrocarbures saturés et non saturés obtenus en remplaçant dans les molécules d'hydrocarbures un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupements oxhydriles**. Par exemple, l'alcool méthylique (méthanol) $CH_3—OH$ est un dérivé hydroxylé du méthane $CH_4$, l'alcool éthylique (éthanol) $CH_3—CH_2—OH$ dérive de l'éthane $CH_3—CH_3$. Les dérivés des hydrocarbures aromatiques dans lesquels le groupe OH est fixé au noyau benzénique s'appellent *phénols*. Ainsi le *phénol* $C_6H_5—OH$ (ou  ) est le dérivé du benzène $C_6H_6$; c'est le phénol le plus simple.

Tout comme les molécules d'eau (cf. § 70) les molécules d'alcools inférieurs établissent entre elles des liaisons hydrogène. De ce fait ce sont des liquides à molécules associées qui ont des températures d'ébullition plus élevées que celles des hydrocarbures dont ils dérivent ou celles de composés organiques de même composition et de même masse moléculaire, mais ne comportant pas de groupement oxhydrile. Dans les conditions normales les phénols sont généralement des solides cristallins.

Les alcools et les phénols se caractérisent par le fait que l'hydrogène du groupement oxhydrile est très mobile. Si on fait agir un métal alcalin sur un alcool, cet atome d'hydrogène est déplacé par le métal en donnant des composés solides, solubles dans l'alcool que l'on appelle des *alcoolates*, par exemple

$$\underset{\text{alcool éthylique}}{2CH_3—CH_2—OH} + 2Na \rightarrow \underset{\substack{\text{alcoolate (éthylate)}\\ \text{de sodium}}}{2CH_3—CH_2—ONa} + H_2 \uparrow$$

Tout formellement cette réaction rappelle la formation des sels à partir des acides; or les alcoolates sont similaires aux sels d'acides très faibles et sont complètement hydrolysés par l'eau, en redonnant l'alcool et l'alcali:

$$CH_3—CH_2—ONa + H_2O \rightarrow CH_3—CH_2—OH + NaOH$$

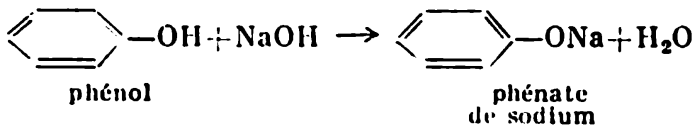
C'est pour cela que les alcoolates ne se forment pas dans les réactions entre les alcools et les solutions aqueuses d'alcalis.

---

* Les pesticides jouent un rôle très important surtout pour l'agriculture. Il suffit de noter que 20 % des récoltes se perdent par suite de maladies des plantes et du dommage causé par les insectes.

** On classe dans la fonction alcool les dérivés des cyclanes (tel le cyclohexanol $C_6H_{11}OH$ qui est un dérivé du cyclohexane $C_6H_{12}$), ainsi que les dérivés des hydrocarbures aromatiques qui contiennent le groupement OH non dans le noyau benzénique mais dans une chaîne latérale (par exemple, l'alcool *benzylique* aromatique $C_6H_5—CH_2—OH$ qui est un dérivé du toluène $C_6H_5—CH_3$).

Dans les phénols la mobilité de l'hydrogène du groupement oxhydrile est accrue par le noyau benzénique. Leurs dérivés métalliques, les *phénates*, se forment aussi bien par réaction avec les métaux alcalins que par réaction avec les alcalis:

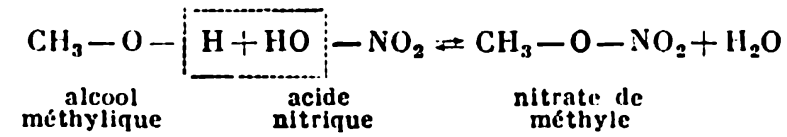


phénol — phénate de sodium

A la différence des alcoolates les phénates ne sont pas décomposés par l'eau, mais en solutions aqueuses ils s'hydrolisent partiellement et, tout comme les sels d'un acide faible et d'une base forte, ont une réaction basique. Le phénol se laisse déplacer de son phénate même par un acide aussi faible que l'acide carbonique.

Les alcools ne présentent pratiquement pas de propriétés d'électrolytes. La constante de dissociation de l'alcool éthylique est de l'ordre de $10^{-18}$, celle de l'eau étant voisine de $10^{-16}$; on en conclut que l'alcool éthylique est un acide encore plus faible que l'eau. La constante de dissociation du phénol est plus grande ($1{,}3 \cdot 10^{-10}$).

Les alcools et les phénols réagissent avec les acides pour donner des *esters*, par exemple:



alcool méthylique — acide nitrique — nitrate de méthyle

Sont particulièrement intéressants les esters formés par réaction des alcools et des phénols avec les acides organiques (voir § 173).

Les alcools se laissent oxyder beaucoup plus facilement que les hydrocarbures dont ils dérivent en donnant des aldéhydes ou des cétones (voir § 171).

L'*alcool méthylique* ou *méthanol* $CH_3OH$ est un liquide incolore (temp. d'ébul. 64,5 °C); il est *très toxique* et son absorption à petite dose conduit à la cécité, et à grande dose entraîne la mort. A l'échelle industrielle on prépare l'alcool méthylique par synthèse à partir de l'oxyde de carbone (II) et de l'hydrogène chauffés à 400 °C sous forte pression (20 à 30 MPa) en présence d'un catalyseur (90 % ZnO + 10 % $Cr_2O_3$):

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

L'alcool méthylique s'obtient aussi par distillation du bois et de ce fait porte aussi le nom d'*esprit de bois*. Il est utilisé comme solvant et comme matière première pour la préparation de divers composés organiques.

L'*alcool éthylique* ou *éthanol* ou *esprit de vin* $CH_3CH_2OH$ (temp. d'ébul. 78,4 °C) est une des principales matières premières de la synthèse organique industrielle. On l'obtient depuis les temps les

plus reculés par fermentation des jus sucrés (sucre de raisin ou glucose) ; la fermentation est assurée par les ferments (enzymes) élaborés par la levure. La réaction évolue suivant le schéma général :

$$\underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow 2\underset{\substack{\text{alcool}\\ \text{éthylique}}}{C_2H_5OH} + 2CO_2\uparrow$$

Le glucose se trouve à l'état libre dans le jus de raisin, par exemple, dont la fermentation conduit à la formation du vin titrant de 8 à 16 % d'alcool.

On peut utiliser comme matière première l'amidon qui est un polysaccharide (voir § 174) contenu dans la pomme de terre et les céréales. Pour transformer l'amidon en glucose on le soumet préalablement à une hydrolyse. A cet effet la farine ou les pommes de terre hachées sont d'abord ébouillantées, puis une fois refroidies, on leur ajoute du *malt* (grains d'orge germée séchés et moulus humides). Le malt renferme une *diastase* (mélange complexe de ferments) qui catalyse le processus de transformation de l'amidon en glucose. Une fois que cette transformation est réalisée, on ajoute de la levure au liquide obtenu ; sous l'action des ferments (*zymase*) de la levure se forme l'alcool que l'on distille.

Actuellement on soumet à la saccharification un autre polysaccharide — la cellulose qui constitue la masse dominante du bois. Pour cela on soumet la cellulose à l'hydrolyse en présence d'acides (par exemple on traite à 150-170 °C la sciure de bois par de l'acide sulfurique à 0,1-5 % sous pression de 0,7 à 1,5 MPa). Le produit obtenu contient également du glucose et on le transforme en alcool par fermentation à l'aide de levures (*alcool d'hydrolyse*).

On peut encore préparer l'alcool éthylique par voie synthétique à partir de l'éthène. La réaction globale consiste en une hydratation de l'éthène en présence de catalyseurs :

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}OH$$

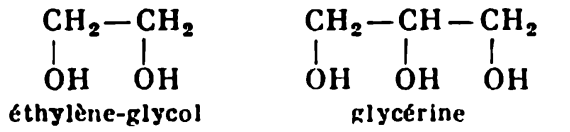
Au cours de ces dernières années on a construit en U.R.S.S. plusieurs usines pour la fabrication de l'alcool à partir de l'éthène et du bois, ce qui permet d'économiser une grande quantité de produits alimentaires *.

En plus des *monoalcools* ne comportant qu'un seul groupement oxhydrile, on connaît des *polyalcools* renfermant plusieurs groupements oxhydriles.

---

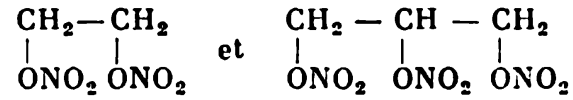
* A partir de 5500 t de sciure sèche (rebuts annuels d'une scierie d'importance moyenne) on peut obtenir 790 t d'alcool (à 100 %). Cela permet d'économiser près de 3000 t de céréales ou 10 000 t de pommes de terre.

En qualité d'exemples de polyalcools citons le *glycol* à deux fonctions alcool et la *glycérine* (ou *glycérol*) à trois fonctions alcool :




Le glycol et la glycérine sont des liquides d'un goût douceâtre, à hauts points d'ébullition, qui se mélangent à l'eau en toutes proportions. L'éthylène-glycol fait partie des liquides *antigels* — substances à bas point de congélation que l'on utilise en hiver pour le remplissage des radiateurs des moteurs d'automoliles et d'aviation. Une solution aqueuse à 58 % d'éthylène-glycol ne se solidifie qu'à —50 °C. On l'utilise aussi dans la fabrication des fibres synthétiques « lavsan » (voir § 177). C'est un produit *fortement toxique.*

Les esters nitriques de l'éthylène-glycol et de la glycérine

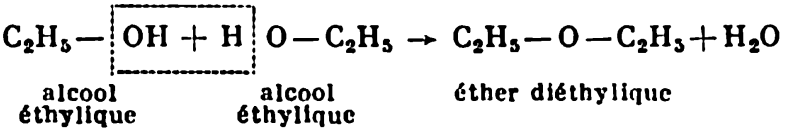


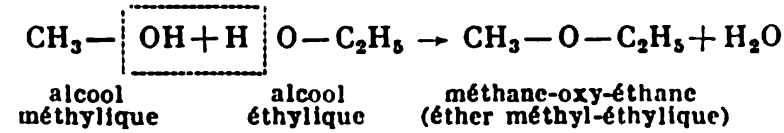

improprement appelés nitroglycol et nitroglycérine sont des explosifs puissants servant à fabriquer la dynamite.

Le *phénol* $C_6H_5OH$ se présente sous forme de cristaux incolores (temp. de fusion 41 °C), d'une odeur spéciale ; c'est un antiseptique. Nous avons déjà mentionné que les propriétés acides de l'hydrogène de l'oxhydrile phénolique sont notablement plus marquées que chez les alcools. Cet hydrogène peut être remplacé par un atome métallique non seulement par réaction avec un métal alcalin, mais aussi par réaction avec les alcalis. Aussi désigne-t-on le phénol sous le nom d'*acide phénique* (ou *carbolique*).

Le phénol est contenu dans le goudron de houille et peut être préparé par synthèse à partir du benzène. On l'utilise en grandes quantités pour la synthèse de produits pharmaceutiques, de colorants, de matières plastiques (phénoplastes, voir § 177) et pour la purification des lubrifiants.

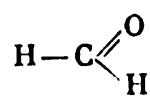
**170. Les éthers.** On appelle éthers les composés organiques dont les molécules sont formées par deux radicaux hydrocarbonés unis par un atome d'oxygène. Ils proviennent de la déshydratation catalytique de deux molécules d'alcool semblables ou différentes. Par exemple



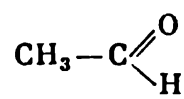



La plupart des éthers sont des liquides très peu solubles dans l'eau. Ce sont des corps neutres qui résistent bien aux agents chimiques. A la différence des alcools, ils n'ont pas d'hydrogène mobile et ne réagissent donc pas avec le sodium métallique. A la différence des esters, ils ne s'hydrolysent pas (voir § 173). L'éther le plus important est l'*éther diéthylique* (ou *éthane-oxy-éthane*) $(C_2H_5)_2O$ qui est un liquide très mobile, d'une odeur spéciale, qui bout à 35,6 °C. Il est utilisé comme solvant et en médecine comme anesthésique et comme constituant des médicaments.

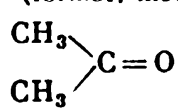
**171. Aldéhydes et cétones.** Les molécules de ces composés renferment un *groupement carbonyle* bivalent $>C=O$. Dans les aldéhydes il est lié à un atome d'hydrogène et à un radical hydrocarboné *; dans les cétones ce groupement est lié à deux radicaux hydrocarbonés :



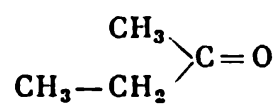
aldéhyde formique (formol, méthanal)



aldéhyde acétique (éthanal)

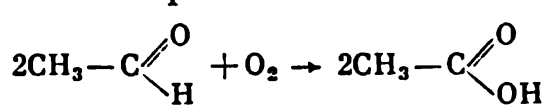


diméthylcétone (acétone)



méthyléthylcétone

La présence dans les aldéhydes et les cétones du groupement carbonyle détermine une certaine similitude de leurs propriétés. Mais des différences subsistent dues à ce que dans les aldéhydes une des liaisons du groupement carbonyle sert à fixer un hydrogène ; il apparaît ainsi un groupement caractéristique $-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$ (ou $-CH=O$). La présence dans ce groupement d'un atome d'hydrogène rend les aldéhydes facilement oxydables ; par oxydation ils se transforment en acides carboxyliques (cf. § 172). Par exemple, l'oxydation de l'aldéhyde acétique donne de l'acide acétique qui est largement utilisé dans l'industrie et pour les besoins domestiques :



aldéhyde acétique — acide acétique

S'oxydant facilement les aldéhydes sont des réducteurs énergiques. C'est ce qui les distingue des cétones qui s'oxydent beaucoup

* Dans l'aldéhyde formique le groupement carbonyle est lié à deux atomes d'hydrogène.

plus difficilement. Les aldéhydes réduisent, par exemple, l'oxyde d'argent (I) à l'état d'argent métallique (l'argent se dépose sur les parois du récipient sous forme de miroir) et l'oxyde de cuivre (II) à l'état d'oxyde de cuivre (I) *:

$$CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + Ag_2O \rightarrow CH_3-C\overset{O}{\underset{OH}{<}} + 2Ag$$

$$CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + 2CuO \rightarrow CH_3-C\overset{O}{\underset{OH}{<}} + Cu_2O$$

Dans ces mêmes conditions les cétones ne s'oxydent pas; ces deux réactions peuvent donc être utilisées pour distinguer les aldéhydes des cétones.

On peut préparer les aldéhydes et les cétones par oxydation des alcools correspondants, c.-à-d. des composés ayant la même chaîne carbonée et un groupement oxhydrile fixé au même atome de carbone que celui qui dans l'aldéhyde ou la cétone forme le groupement carbonyle. Par exemple

$$3CH_3-CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow$$

alcool éthylique

$$\rightarrow 3CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

aldéhyde acétique

$$5CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$$

alcool isopropylique

$$\rightarrow 5CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

diméthylcétone (acétone)

L'*aldéhyde formique* ou *formol* ou *méthanal* $CH_2=O$ est un gaz d'odeur piquante, soluble dans l'eau. Il présente des propriétés antiseptiques et tannantes. Sa solution aqueuse à 40 % porte le nom de *formol*. On l'utilise largement aux fins de désinfection, de conservation des préparations anatomiques, d'assainissement des semences, etc. De grandes quantités de formaldéhyde sont consommées dans la fabrication des résines phénol-formol (voir § 177).

* Pour réaliser ces réactions on prend une solution incolore d'oxyde d'argent (I) dans l'ammoniaque; l'argent s'y trouve à l'état de complexe $[Ag(NH_3)_2]OH$. L'oxyde de cuivre (II) est pris sous forme d'une solution alcaline du complexe qu'il forme avec l'acide tartrique (*liqueur de Fehling* — solution de couleur bleue); l'oxyde de cuivre (I) se précipite sous forme de dépôt rouge et la coloration bleue du réactif disparaît.

On l'obtient par oxydation par l'air de l'alcool méthylique en présence de catalyseurs ainsi que par déshydrogénation du même alcool :

$$2CH_3{-}OH + O_2 \rightarrow 2CH_2{=}O + 2H_2O$$
$$CH_3{-}OH \rightarrow CH_2{=}O + H_2$$

On réalise ces réactions en faisant passer les vapeurs d'alcool méthylique (mélangées à l'air pour la première réaction) au-dessus du catalyseur porté à la température convenable.

*Aldéhyde acétique* ou *éthanal* $CH_3{-}CH{=}O$. C'est un liquide incolore qui bout à 21 °C ; il a une odeur de pommes pourrissantes ; facilement soluble dans l'eau. Dans l'industrie on l'obtient par hydratation de l'acétylène en présence de sels de mercure (II) jouant le rôle de catalyseurs :

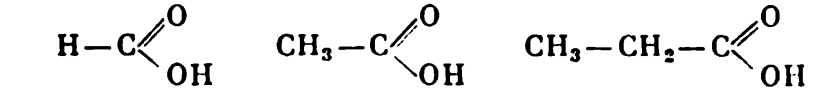
$$\underset{\text{acétylène}}{CH \equiv CH} + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} \underset{\text{aldéhyde acétique}}{CH_3{-}CH{=}O}$$

Cette réaction a été mise au point par M. G. Koutcherov (1850-1911). L'aldéhyde acétique donne par oxydation l'acide acétique. On l'utilise aussi dans d'autres synthèses.

L'*acétone* ou *propanone* $CH_3{-}CO{-}CH_3$. C'est un liquide incolore d'une odeur spéciale qui bout à 56,2 °C ; il se mélange à l'eau en toutes proportions. C'est un excellent solvant de nombreuses substances organiques. Il est largement utilisé dans la fabrication des laques, de certaines fibres synthétiques, du plexiglas, de pellicules cinématographiques, de la poudre sans fumée et pour la dissolution de l'acétylène avant sa mise en bouteilles.

L'acétone est également une matière première pour la synthèse organique.

**172. Acides carboxyliques.** Ce sont des composés renfermant dans leurs molécules le *radical carboxylé* —COOH ou $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}$ qui est le groupement fonctionnel caractéristique de cette classe de composés organiques. A titre d'exemples citons :



$$\underset{\text{acide méthanoïque}}{H{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{acide acétique}}{CH_3{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}} \qquad \underset{\text{acide propanoïque}}{CH_3{-}CH_2{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}}$$

Ces formules montrent que le groupement carboxylé est une combinaison du groupement carbonyle $-C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\end{matrix}$ et du groupement

oxhydrile —OH. La présence du carbonyle modifie les propriétés de l'oxhydrile qui diffèrent grandement de celles de l'oxhydrile alcoolique ; en solution aqueuse l'hydrogène de l'oxhydrile est libéré sous forme de cation. Les acides carboxyliques subissent une dissociation électrolytique telle que

$$CH_3—COOH \rightleftharpoons CH_3—COO^- + H^+$$

Ces acides réagissent avec les bases en donnant des sels

$$CH_3—COOH + NaOH \rightarrow \underset{\text{acétate de sodium}}{CH_3—COONa} + H_2O$$

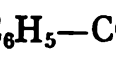
Les acides carboxyliques sont des acides faibles ; aussi leurs sels sont-ils soumis à une hydrolyse réversible. Suivant le nombre de radicaux carboxylés dans la molécule on distingue les acides monobasiques, dibasiques, etc.

Les acides carboxyliques, tout comme les acides minéraux. réagissent avec les alcools pour donner des esters qui existent à l'état naturel.

L'*acide acétique* $CH_3—COOH$ (anhydre) est un liquide d'une odeur piquante qui bout à 118,1 °C. A +16,7 °C il se solidifie en une masse cristalline ayant l'aspect de la glace (acide à 100 % ou glacial). Il est miscible à l'eau en toutes proportions. On l'utilise comme condiment et pour la préparation de conserves. On trouve dans le commerce l'acide acétique alimentaire sous forme de solution aqueuse à 80 % (*essence de vinaigre*) et à 9 % (*vinaigre*). On connaît depuis très longtemps le *vinaigre de vin*, produit renfermant de l'acide acétique et obtenu par fermentation de l'alcool du vin (oxydation microbiologique de l'alcool éthylique). L'acide acétique est utilisé également pour la synthèse organique et en qualité de solvant. Actuellement l'acide acétique alimentaire et technique s'obtient surtout par synthèse à partir de l'acétylène — fixation d'eau selon la réaction de Koutcherov (§ 171) suivie de l'oxydation de l'aldéhyde acétique obtenu.

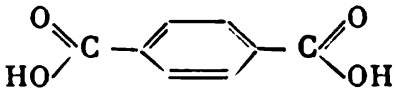
*Acides gras supérieurs.* Ce sont des acides carboxyliques saturés et non saturés à chaîne normale comportant 16, 18 et plus d'atomes de carbone. Des acides de ce type se trouvent dans les graisses naturelles (cf. § 173). Parmi les plus importants acides saturés on citera l'*acide palmitique* $C_{15}H_{31}COOH$ ou $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ et l'*acide stéarique* $C_{17}H_{35}COOH$ ou $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ ; un exemple d'acide non saturé est l'*acide oléique* $C_{17}H_{33}COOH$ ou $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$. Les acides saturés supérieurs sont des substances cireuses, tandis que les acides non saturés sont des liquides rappelant l'huile végétale. Les sels de sodium et de potassium des acides gras supérieurs sont dénommés *savons* (par exemple, $C_{17}H_{35}COONa$

stéarate de sodium, $C_{15}H_{31}COOK$ palmitate de potassium, etc.). Les savons à soude sont solides et les savons à potasse sont liquides.

L'*acide benzoïque* $C_6H_5—COOH$ ou  —COOH est l'acide monobasique aromatique le plus simple. Il se présente sous forme de cristaux lamellaires incolores (temp. de fusion 121,5 °C). Il possède des propriétés antiseptiques; on l'utilise pour la conservation des produits alimentaires et dans de nombreuses synthèses organiques.

L'*acide oxalique* HOOC—COOH est le plus simple des acides carboxyliques bibasiques. C'est une substance cristalline (à l'état anhydre temp. de fusion 189 °C, à l'état de dihydrate $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ — fond à 101,5 °C), soluble dans l'eau, toxique. Il existe dans de nombreux végétaux sous forme de sel acide de potassium. Utilisé dans la teinturerie.

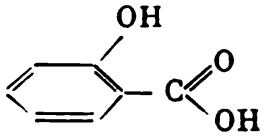
L'*acide téréphtalique* HOOC—$C_6H_4$—COOH est un acide carboxylique bibasique de la série aromatique. Sa formule de constitution est



A partir de cet acide et de l'éthylène-glycol (voir § 169) on produit la fibre synthétique « lavsan » (voir § 177).

L'*acide lactique* $CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—COOH$ est un exemple d'une substance à fonctions mixtes possédant des propriétés d'alcool et d'acide (hydroxy-acide). Il s'obtient par fermentation lactique de substances sucrées provoquée par des bactéries spéciales. Il existe dans le lait aigre, la choucroute, dans les fourrages ensilés.

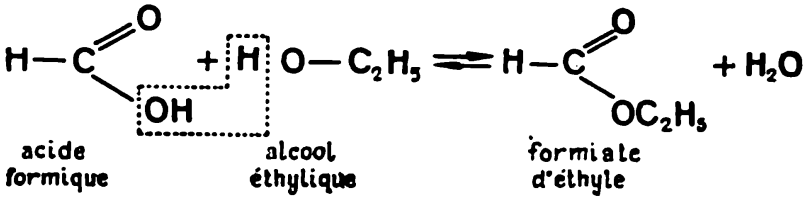
L'*acide salicylique* HO—$C_6H_4$—COOH est l'analogue aromatique de l'acide lactique. Sa structure est

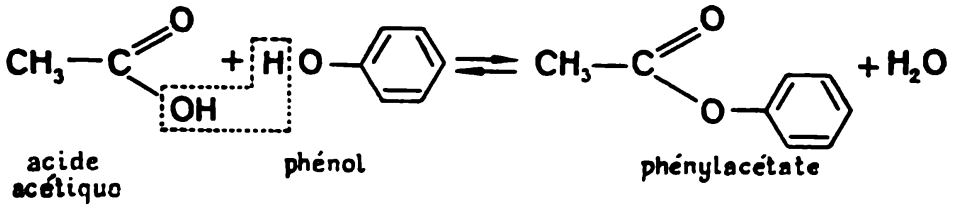


C'est un composé à fonctions mixtes manifestant des propriétés d'acide et de phénol (acide phénol). Substance antiseptique. Utilisé comme thérapeutique (surtout à l'état de sels et d'éthers), ainsi que dans la synthèse organique.

**173. Les esters des acides carboxyliques. Les corps gras.** Les *esters* sont les produits des réactions entre les acides carboxyliques et les

alcools ou les phénols. Par exemple

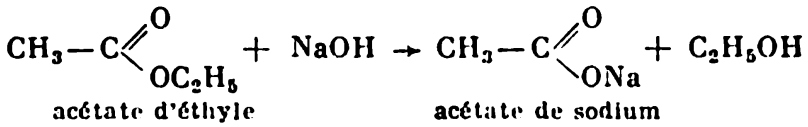



La réaction de formation des esters à partir d'un acide et d'un alcool (ou d'un phénol) s'appelle réaction d'*estérification*. Ces réactions sont catalysées par les ions hydrogène et sont donc accélérées en présence d'acides minéraux. Les esters sont insolubles (ou très peu solubles) dans l'eau, mais se dissolvent dans les solvants organiques. Leurs solutions ne sont pas conductrices d'électricité.

A la différence des éthers, les esters sont plus ou moins complètement décomposés par l'eau, s'hydrolysent donc en redonnant l'acide et l'alcool. C'est pour cela que dans les schémas des réactions d'estérification on a indiqué le caractère réversible de ces réactions qui aboutissent à un état d'équilibre dynamique. Les ions hydrogène, comme tout autre catalyseur (voir § 60), accélèrent non seulement la réaction d'estérification, mais également la réaction inverse d'hydrolyse. En présence d'un acide minéral, la réaction d'estérification parvient plus rapidement à l'équilibre.

L'hydrolyse des esters est fortement catalysée par les ions $OH^-$. Lorsqu'on chauffe les esters avec des alcalis, ils se décomposent en donnant l'alcool et un sel de l'acide:




Les réactions d'hydrolyse en présence de bases sont désignées sous le nom de réactions de *saponification*.

Un grand nombre d'esters des acides carboxyliques et des alcools saturés possèdent une odeur agréable et existent dans les plantes, conférant aux fleurs, aux fruits et aux baies leur arôme. Certains esters sont produits par synthèse et portent le nom d'« essences de fruits » qui sont utilisées en confiserie, dans la fabrication de boissons et en parfumerie. L'acétate d'amyle $CH_3COOC_5H_{11}$ (essence de poire) est utilisé comme solvant du celluloïde et d'autres matières plastiques.

*Les corps gras.* Les graisses animales et végétales (ces dernières sont appelées huiles) sont des mélanges d'esters d'acides gras supérieurs (voir § 172) et du glycérol (ces esters sont les glycérides). Le schéma de la réaction de formation de l'ester du glycérol et de l'acide stéarique est

$$\begin{array}{l} CH_2-O \\ | \\ CH-O \\ | \\ CH_2-O \end{array} \left| \begin{array}{cc} H & HO \\ H & +HO \\ H & HO \end{array} \right| \begin{array}{l} -CO-C_{17}H_{35} \\ -CO-C_{17}H_{35} \\ -CO-C_{17}H_{35} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-CO-C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-CO-C_{17}H_{35} \end{array} + 3H_2O$$

Les graisses sont surtout formées de glycérides provenant d'acides saturés (palmitique et stéarique), et les huiles renferment surtout des glycérides formés à partir d'acides éthyléniques (oléique). Sous l'action de l'hydrogène (en présence du nickel jouant le rôle de catalyseur) les huiles se transforment en graisses du fait que l'hydrogène se fixe à l'un des carbones de la double liaison de la molécule estérifiée de l'acide non saturé. Ce processus porte le nom d'*hydrogénation* ou *solidification* des corps gras; ce procédé est par exemple utilisé dans la fabrication de la *margarine* à partir d'huiles végétales.

Comme tous les autres esters, les corps gras s'hydrolysent (se saponifient). Ce processus qui est naturellement lent, est catalysé par les acides forts et par les ferments qui sont produits par les organismes vivants. Les alcalis favorisent aussi l'hydrolyse des corps gras.

Lorsqu'on soumet un corps gras à l'hydrolyse en milieu neutre ou acide, on obtient du glycérol et l'un des acides énumérés ci-dessus; si le milieu d'hydrolyse a une réaction basique, au lieu des acides libres on obtient leurs sels — les savons (voir § 172).

Dans la composition de certaines huiles, telle que l'*huile de lin*, entrent les esters du glycérol et des acides supérieurs non saturés, dans les molécules desquels on trouve deux ou trois doubles liaisons (acides gras supérieurs non saturés). Ces huiles jouissent de la propriété de s'oxyder à l'air et, si on les étale en couche mince sur une surface quelconque, elles forment des pellicules solides. On les appelle des *huiles siccatives.* Pour accélérer ce processus de durcissement, ces huiles, additionnées de *siccatifs* (oxydes de cobalt, de manganèse ou de plomb), se comportant comme des catalyseurs, sont soumises à une cuisson préalable. On obtient ainsi l'*huile cuite* utilisée pour la fabrication des peintures.

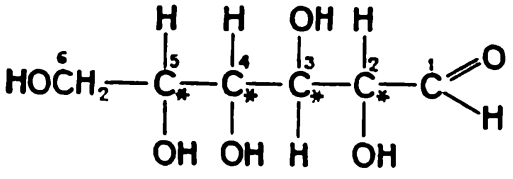
Les corps gras sont utilisés à de nombreuses fins techniques, mais leur utilisation principale est l'alimentation de l'homme et des animaux où ils jouent un rôle aussi important que les glucides (voir § 174) et les protéines (voir § 176). Aussi est-il très important de remplacer dans les applications techniques les corps gras par des substances non alimentaires.

**174. Les hydrates de carbone ou glucides.** Au groupe des glucides appartiennent les sucres et les substances qui se transforment en sucres par hydrolyse. Les glucides sont des produits naturels d'origine végétale ou animale. A côté des corps gras et des protéines, les glucides sont les principaux constituants de l'alimentation de l'homme et des animaux; un grand nombre de ces composés sont utilisés à des fins techniques. Les glucides sont classés en oses (anciennement monoses), en diholosides et en polyholosides.

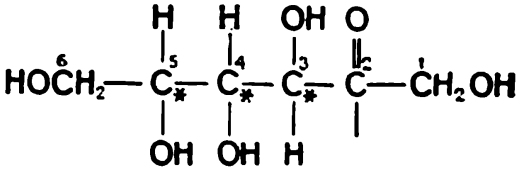
Les *oses* ou *monoses* sont les plus simples des glucides; ils ne s'hydrolysent pas, c'est-à-dire ne se décomposent pas en glucides plus simples.

Le *glucose* ou *sucre de raisin* $C_6H_{12}O_6$ est le plus important des oses. Il se présente sous forme de cristaux de couleur blanche ayant une saveur sucrée, solubles dans l'eau. Il est contenu dans le jus de raisin, dans de nombreux fruits, ainsi que dans le sang de l'homme et des animaux. Le travail musculaire s'effectue surtout aux dépens de l'énergie libérée par oxydation du glucose.

Le glucose est un alcool-aldéhyde à six atomes de carbone. Sa structure se laisse représenter par la formule (*a*):



glucose
a



fructose
b

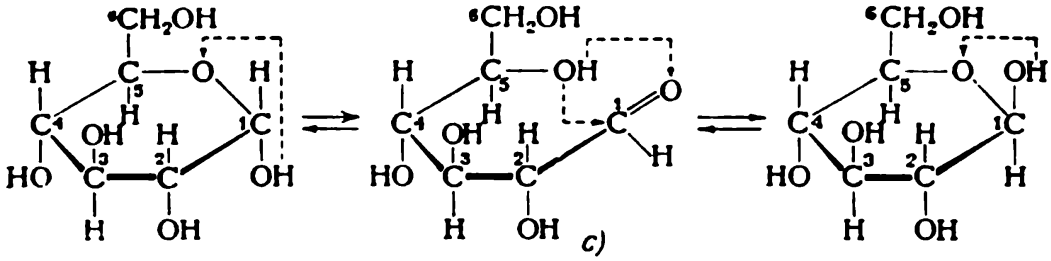
Le glucose s'obtient par hydrolyse des polyholosides supérieurs tels que l'amidon et la cellulose (en présence de ferments ou d'acides minéraux). Le glucose est utilisé comme aliment, comme thérapeutique, dans l'industrie textile et comme réducteur dans la fabrication des miroirs.

Le *fructose* ou *sucre de fruits* $C_6H_{12}O_6$ est un ose accompagnant le glucose dans un grand nombre de jus de baies et de fruits. Il est beaucoup plus sucré que le glucose. Un mélange de glucose et de fructose se trouve dans le miel. C'est un céto-alcool à six atomes de carbone, dont la structure est représentée ci-dessus (formule *b*).

Les formules développées du glucose (*a*) et du fructose (*b*) montrent la disposition spatiale des atomes H et des groupements OH fixés à des atomes asymétriques (voir § 162) de la chaîne carbonée (ces atomes asymétriques sont repérés par des astérisques).

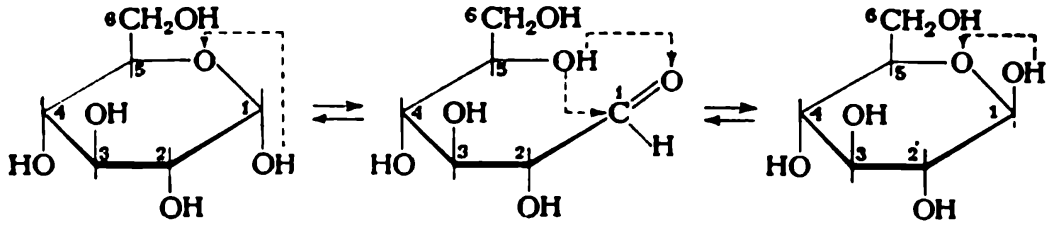
Comme alcools-aldéhydes et céto-alcools, les oses sont des composés à fonctions mixtes; une complication supplémentaire provient de ce que les groupements hydroxyles caractéristiques de la fonction alcool sont susceptibles d'entrer en interaction intramoléculaire

avec le groupement carbonyle caractérisant les fonctions aldéhyde et cétone. Par suite de la possibilité de ces interactions, les oses existent et réagissent aussi bien sous forme de molécules linéaires que sous forme de molécules cycliques. La chaîne carbonée d'un ose tel que le glucose (*a*) peut prendre la conformation (§ 162) d'une « pince » (voir ci-dessous formule *c*) qui apparaît lorsque le premier atome de carbone lié à un groupement carbonyle se rapproche du groupement alcoolique lié au cinquième atome de carbone de la chaîne ; à ce moment l'atome H du groupement hydroxyle se déplace (suivant le trait pointillé fléché) vers l'oxygène du groupement carbonyle, tandis que l'oxygène lié au cinquième atome de carbone s'unit au premier atome de carbone (carbonyle), ce qui est également montré par la flèche en pointillé. Ainsi se trouve réalisée la formation du cycle de six atomes dont un est un atome d'oxygène. C'est par un tel mécanisme qu'apparaissent les *formes* α et β cycliques du glucose se distinguant l'une de l'autre par les positions de l'atome H et de l'hydroxyle OH liés au 1$^{er}$ atome de carbone, qui dans le cycle est de ce fait asymétrique. Ces considérations peuvent être illustrées par des formules *en perspective* * :




*glucose forme α cyclique* — *glucose forme carbonyle en chaîne* — *glucose forme β cyclique*

En général pour simplifier l'écriture des formules en perspective on omet les symboles C du cycle et les symboles H des atomes d'hydrogène qui leur sont liés :



*glucose forme α* — *glucose forme en chaîne* — *glucose forme β*

* Dans les formules en perspective les atomes formant le cycle doivent être considérés comme se trouvant dans un plan horizontal perpendiculaire au plan du dessin. Les liaisons entre les atomes du noyau sont représentées par les lignes grasses convexes, vues par leur convexité.

Dans les formules des formes cycliques on indique (par un trait pointillé fléché) que l'atome H du groupement OH lié au $C_1$ peut retourner à l'atome d'oxygène du cycle, ce qui provoque sa rupture et la molécule reprend sa forme en chaîne.

Le glucose cristallin naturel (sucre de raisin) est de la forme $\alpha$ cyclique (temp. de fusion du monohydrate 83 °C, de la forme anhydre 146 °C). Lors de sa dissolution dans l'eau, cette forme cyclique se transforme d'abord en la forme en chaîne ouverte, puis en la forme $\beta$ cyclique (voir schéma de la réaction). Toutes ces formes coexistent en équilibre dynamique *. La forme $\beta$ peut également être isolée à l'état cristallin (temp. de fusion 148 à 150 °C), mise en solution dans l'eau elle donne naissance à un système qui à l'état d'équilibre contient toutes les formes. La forme en chaîne ouverte n'existe qu'en solution et s'y trouve en petite quantité (n'a pu être isolée).

Les formes isomères des composés pouvant se transformer les unes dans les autres correspondent à un cas spécial d'isomérie portant le nom de *tautomérie*, qui est fort répandue en chimie organique.

Les *diholosides* sont des glucides qui en solution et en présence d'acides minéraux ou de ferments subissent au chauffage une hydrolyse qui conduit à la formation de deux molécules d'oses.

Le *saccharose* ou *sucre de canne* et *de betterave* $C_{12}H_{22}O_{11}$ est le composé le plus important de ce groupe. On l'obtient à partir de la betterave (qui peut renfermer jusqu'à 28 % de saccharose dans le produit sec) ou à partir de la canne à sucre ; il existe également dans le suc de bouleau, de l'érable et de certains fruits. Le saccharose est un produit alimentaire de la plus haute valeur. Par hydrolyse il se dédouble en une molécule de glucose et une molécule de fructose (leur mélange s'appelle *sucre interverti*) :

$$\underset{\text{saccharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \rightarrow \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{fructose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Les *polyholosides* diffèrent fortement des composés des deux autres groupes. Ils n'ont pas de saveur sucrée et la plupart sont insolubles dans l'eau. Ce sont des composés de grande masse moléculaire (polyholosides supérieurs) qui par hydrolyse catalysée par les acides et les ferments se décomposent en donnant d'abord des polyholosides plus simples, puis des diholosides et finalement des centaines ou des milliers de molécules d'oses. Les composés les plus importants de ce groupe sont l'amidon et la cellulose. Leurs molécules sont constituées par des chaînons $-C_6H_{10}O_5-$ qui sont des restes des noyaux cycliques à six atomes de carbone ayant perdu une molécule d'eau qui

* Dans un système de monoses en équilibre apparaissent également les formes cycliques à cinq atomes dont l'un est l'oxygène. Ces formes sont instables et n'ont pu être isolées à l'état cristallin. Mais on connaît de nombreux composés naturels et synthétiques qui sont des dérivés de ces formes d'oses à noyau pentagonal.

constituaient des molécules de glucose ; aussi exprime-t-on la composition de l'amidon et de la cellulose par la formule générale $(C_6H_{10}O_5)_x$. Les différences des propriétés de ces deux substances résultent de l'isomérie des molécules d'oses qui les constituent : l'amidon est composé de chaînons de la forme $\alpha$ du glucose et la cellulose de chaînons de la forme $\beta$.

L'*amidon* $(C_6H_{10}O_5)_x$ se présente sous forme de poudre blanche (au microscope on observe une granulation) insoluble dans l'eau froide. Il gonfle sous l'action de l'eau chaude et forme une solution colloïdale (*colle d'amidon*) ; cette solution se colore en bleu par l'iode (réaction caractéristique). Les dimensions des molécules constituant l'amidon sont différentes, la valeur de $x$ pouvant aller de quelques centaines à 1000-5000 et au-delà.

L'amidon est une matière de réserve des plantes se formant grâce à la photosynthèse. Dans l'appareil digestif de l'homme et des animaux l'amidon subit une hydrolyse et se transforme en glucose qui est assimilé par l'organisme.

Dans l'industrie la transformation de l'amidon en glucose (processus de *saccharification*) s'effectue en le faisant bouillir pendant plusieurs heures avec de l'acide sulfurique dilué (l'action catalytique de l'acide sulfurique sur la saccharification de l'amidon fut découverte en 1811 par le chimiste russe K. S. Kirchhoff). Pour éliminer l'acide sulfurique de la solution résultante, on y introduit de la craie qui réagit avec l'acide sulfurique en donnant du sulfate de calcium insoluble. Après filtration on évapore la solution jusqu'à obtention d'un *sirop d'amidon* renfermant à côté du glucose un grand nombre d'autres produits d'hydrolyse de l'amidon. Ce sirop est utilisé pour la pâtisserie et trouve des applications techniques.

Pour obtenir du glucose pur, on prolonge l'ébullition de l'amidon jusqu'à ce qu'il se transforme entièrement en glucose. Après neutralisation et filtration la solution est soumise à concentration jusqu'à précipitation des cristaux de glucose.

Si on porte l'amidon sec à 200-250 °C, il se décompose partiellement en donnant un mélange de polyholosides moins compliqués portant le nom de *dextrine*. La dextrine est utilisée pour l'apprêt des tissus et pour la préparation de colles. La transformation de l'amidon en dextrine détermine l'apparition sur le pain d'une croûte brillante, ainsi que le lustre du linge amidonné.

La *cellulose* $(C_6H_{10}O_5)_x$ est un polyholoside plus condensé que l'amidon, la valeur de $x$ étant en moyenne égale à 3000 et pouvant aller jusqu'à 6000-12 000. C'est une substance fibreuse qui forme la partie essentielle des parois cellulaires des végétaux. La cellulose naturelle la plus pure est le coton qui en renferme 85 à 90 %. Le bois des arbres résineux ne contient que 50 % de cellulose (le bois renferme à côté de la cellulose différentes autres substances dont les plus importantes sont la *lignine* qui est un polymère naturel formé

de composés oxygénés aromatiques apparentés à la série benzénique et les *hémicelluloses* qui sont des polyholosides).

La cellulose est un produit très important. Ainsi des quantités énormes de coton sont utilisées pour la fabrication de tissus. La cellulose sert à fabriquer le papier et le carton ; par son traitement chimique, on obtient les produits les plus divers : fibres artificielles, matières plastiques, vernis, poudre sans fumée, alcool éthylique, etc.

Le procédé le plus courant d'extraction de la cellulose du bois consiste à traiter le bois broyé à chaud et sous pression par une solution de bisulfite de calcium $Ca(HSO_3)_2$. Le bois est décomposé, la lignine passe en solution, tandis que la cellulose reste inaltérée ; après lavage et séchage, la cellulose est soumise aux traitements ultérieurs. Cette cellulose est dite *cellulose à sulfite*.

La cellulose est insoluble dans l'eau, dans l'éther éthylique et dans l'alcool éthylique ; les acides dilués ne la décomposent pas et elle résiste à l'attaque par les alcalis et par des oxydants peu énergiques.

Traitée à froid par l'acide sulfurique concentré, la cellulose s'y dissout en formant une solution visqueuse. Si on verse cette solution dans un bain d'eau, on y voit apparaître des flocons d'un produit de couleur blanche que l'on appelle *amyloïde* ; ces flocons ne sont rien d'autre que des particules de cellulose partiellement hydrolysée. L'amyloïde réagit avec l'iode tout comme l'amidon et prend une couleur bleue, tandis que la cellulose, elle, ne réagit pas avec l'iode. Si on immerge un papier non collé dans de l'acide sulfurique concentré et si au bout d'un court laps de temps on le retire et qu'on le rince aussitôt, l'amyloïde formée colle les fibres du papier et le rend plus dense et plus solide. C'est le principe de fabrication du *papier parchemin*.

Lorsque la cellulose est soumise à une action de longue durée de solutions concentrées d'acides minéraux, elle s'hydrolyse à chaud, le produit final de cette hydrolyse étant le glucose.

La molécule de cellulose renferme des groupements hydroxyles des alcools ; dans chaque reste de glucose on trouve trois groupements hydroxyles, de sorte que la formule de la cellulose peut s'écrire $[C_6H_7O_2(OH)_3]_x$. Cette formule montre qu'il est possible d'obtenir à partir de la cellulose des éthers et des esters.

Les esters de la cellulose et de l'acide nitrique — *nitrates de cellulose* (*nitrocellulose*) — peuvent avoir les compositions suivantes : $[C_6H_7O_2(OH)_2(ONO)_2]_x$, $[C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2]_x$ et $[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_x$. Ces esters servent à la fabrication de la poudre sans fumée (fulmicoton), du celluloïd, de vernis, etc. Les *acétates de cellulose*, ou *acétylcellulose*, par exemple $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_x$, sont utilisés pour la fabrication des pellicules cinématographiques incombustibles, des différentes matières plastiques transparentes et des vernis.

La transformation de la cellulose en fibres artificielles est d'importance industrielle (voir § 177).

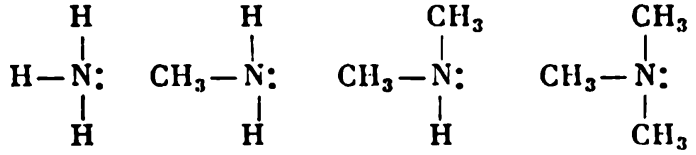
La fabrication de fibres artificielles à partir de la cellulose est réalisée par trois procédés: le procédé viscose, le procédé à l'acétate et le procédé cupro-ammoniacal.

Dans le *procédé viscose* la cellulose est traitée successivement par la soude caustique puis par le sulfure de carbone. Il se forme ainsi une masse de couleur orange appelée *xanthogénate*; en la dissolvant dans une solution alcaline diluée on obtient la *viscose*. On la fait passer par des *filières* vers un bain de coagulation constitué par une solution d'acide sulfurique. L'alcali y est neutralisé, la viscose se décompose en sulfure de carbone et en des fibres brillantes d'une cellulose de composition modifiée. Ces fibres sont la *rayonne-viscose*.

Dans le *procédé à l'acétate*, une solution d'acétate de cellulose dans l'acétone est extrudée à travers des filières dans un courant d'air chaud; l'acétone s'évapore et les filets de la solution liquide se transforment en des fibres fines qui sont les *fibres d'acétate*.

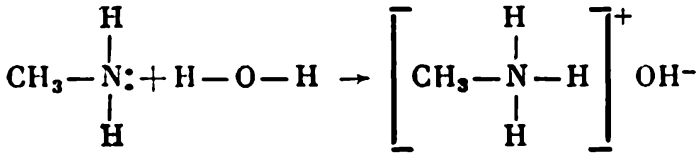
Le *procédé cupro-ammoniacal*, mettant en œuvre une propriété spécifique de la cellulose de se dissoudre dans la solution ammoniacale de l'oxyde de cuivre (II) $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (c'est le réactif de Schweizer), est moins largement utilisé. En traitant ces solutions par des acides on reprécipite la cellulose. Les fibres sont obtenues par extrusion de la solution cupro-ammoniacale à travers des filières dans un bain acide de coagulation.

**175. Les amines.** Ces composés organiques dérivent de l'ammoniac dans lequel un, deux ou trois atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux hydrocarbonés:

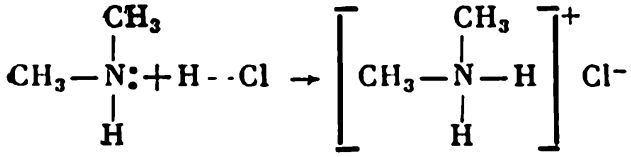


ammoniac méthylamine diméthylamine triméthylamine

Les amines sont les *bases organiques*. A l'instar de la molécule d'ammoniac, les molécules d'amines sont susceptibles d'utiliser la paire électronique non partagée de l'atome d'azote pour fixer les protons provenant, par exemple, de molécules d'eau ou d'acides. Les amines forment avec l'eau des hydroxydes complexes et avec les acides des sels d'ammonium substitué:



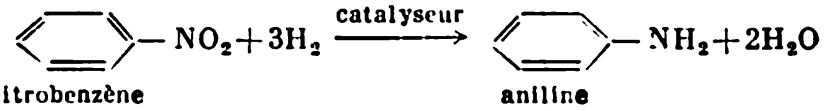
hydroxyde de méthylammonium



chlorure de diméthylammonium

Les amines de la série grasse, renfermant des radicaux hydrocarbonés simples, existent dans les produits de la dégradation des protéines.

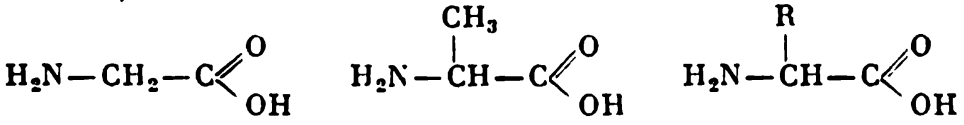
Les amines aromatiques, renfermant des radicaux des hydrocarbures aromatiques, sont d'importance industrielle. Parmi les plus importantes citons l'*aniline* $C_6H_5—NH_2$. On la prépare par réduction catalysée du nitrobenzène:




nitrobenzène — aniline

Cette réaction fut découverte en 1842 par le chimiste russe N. N. Zinine. L'importance de cette découverte tient à ce que l'aniline et les autres amines aromatiques obtenues par ce procédé à partir de différents composés nitrés sont utilisées pour la fabrication de nombreux colorants synthétiques, de produits thérapeutiques, de réactifs photographiques, de matières plastiques, d'explosifs, etc.

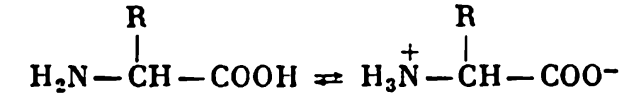
**176. Les acides aminés et les protéines.** Les *acides aminés* ont une importance biologique considérable; ce sont des composés à fonctions multiples qui contiennent, comme les amines, les groupements $—NH_2$ et en plus les groupements carboxyliques —COOH caractéristiques des acides organiques. A titre d'exemples simples citons l'*acide amino-acétique* (*glycocolle*) et l'*acide aminopropionique* ou *alanine*. Les structures des autres acides aminés naturels de ce type sont décrites par la formule générale suivante (où R désigne un radical hydrocarboné pouvant contenir différents groupements fonctionnels):




glycocolle — alanine — formule générale des amino-acides naturels

Les acides aminés sont des corps amphotères, c'est-à-dire ils se combinent aux acides par leur fonction amine et aux bases par leur fonction acide en donnant des sels.

L'ion hydrogène qui à la dissociation se sépare du groupement carboxylique de l'acide aminé peut être fixé par le groupement aminé, ce qui conduit à un groupement ammoniacal. De ce fait les acides aminés existent et réagissent aussi sous forme d'*ions bipolaires* (ou *Zwitterion*)




amino-acide — ion bipolaire (Zwitterion)

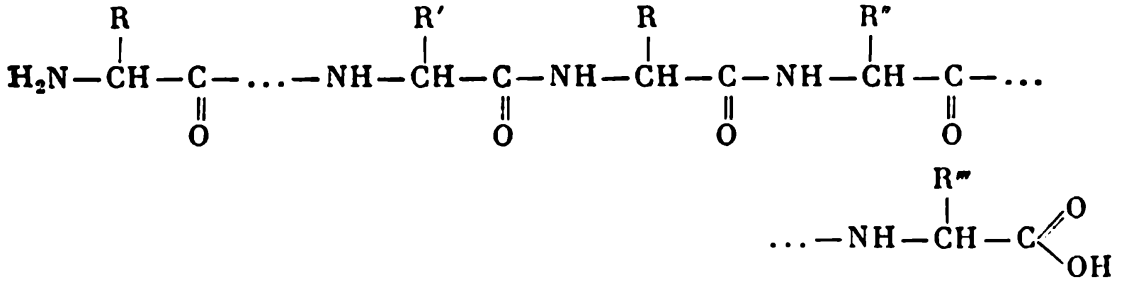
C'est ce qui explique le fait que les solutions d'acides aminés disposant d'un groupement carboxylique et d'un groupement aminé ont une réaction neutre.

Les molécules d'acides aminés servent à édifier les molécules des *protéines*, qui étant totalement hydrolysées sous l'influence des acides, des alcalis et des ferments se décomposent en un mélange d'acides aminés.

Les *protéines* sont des composés organiques azotés naturels de grande masse moléculaire. Les protéines jouent un rôle primordial dans tous les processus vitaux et sont l'essence même de la vie. Les protéines existent dans tous les tissus, dans le sang et les os. Les ferments (enzymes), nombre d'hormones sont des protéines complexes. La peau, les cheveux, les poils, les plumes, les cornes, les sabots, les os, les fils de la soie naturelle sont constitués par des protéines. Tout comme les corps gras et les glucides, les protéines sont une composante indispensable de l'alimentation.

Dans la composition des protéines on trouve le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote et souvent le soufre, le phosphore et le fer. Les protéines ont de très grandes masses moléculaires, comprises entre 1500 et plusieurs millions.

Le problème de la structure et de la synthèse des protéines fait partie des plus importants problèmes de la science moderne. Au cours de ces dernières décennies on a enregistré des succès notables dans ce domaine. Ainsi il a été établi que les dizaines, les centaines et les milliers de molécules d'acides aminés constituant les molécules géantes des protéines s'unissent entre elles en perdant de l'eau formée aux dépens des groupements carboxyliques et aminés; la structure des chaînes constituant ces molécules géantes peut être représentée de la manière suivante:



Dans les molécules des protéines on retrouve constamment les groupements d'atomes —CO—NH— que l'on désigne sous le nom de groupements *amides* ou *peptides* (en chimie des protéines). Aussi range-t-on les protéines dans le groupe des *polyamides* ou *polypeptides* naturels de grandes masses moléculaires.

Toute la multitude des protéines sont constituées par vingt acides aminés différents. Chaque protéine est caractérisée par l'ordre dans lequel s'unissent les restes des acides aminés qui la constituent. Des

méthodes de détermination de cet ordre ont été élaborées et on connaît aujourd'hui la structure exacte de certaines protéines. La réalisation la plus marquante a été la synthèse à partir d'acides aminés des protéines les plus simples. Nous avons déjà mentionné que dans les années cinquante du XX$^{e}$ siècle on a réussi à synthétiser l'hormone insuline et le ferment ribonucléase. Ainsi a été démontrée la possibilité de principe de la synthèse des protéines plus complexes.

**177. Composés macromoléculaires (polymères) naturels et artificiels.** On entend par *composés macromoléculaires* ou *polymères* les substances complexes de grandes masses moléculaires (se chiffrant en centaines, milliers et millions) dont l'édifice moléculaire résulte de la répétition d'un grand nombre de *chaînons élémentaires*; ces chaînons sont formés par l'union de molécules simples identiques ou différentes qui portent le nom de *monomères*.

La formation de composés macromoléculaires s'effectue par l'un des deux processus suivants: a) par des *réactions de polymérisation* consistant en un assemblage des molécules des monomères grâce à l'établissement entre elles de liaisons covalentes; la substance ainsi formée (le polymère) a une masse moléculaire qui est un nombre entier de fois plus grande que celle du monomère. La polymérisation se manifeste surtout dans le cas de composés à liaisons multiples (doubles et triples); b) par des *réactions de polycondensation* qui consistent en la formation de polymères à partir de composés de faibles masses moléculaires renfermant deux ou plusieurs groupements fonctionnels; ce processus de polycondensation s'accompagne d'une perte d'eau, d'ammoniac, d'hydrogène halogéné, etc. La composition des chaînons élémentaires du polymère est alors différente de celle du monomère initial.

En qualité d'exemples de *composés macromoléculaires naturels*, on peut citer l'amidon et la cellulose qui sont édifiés à l'aide de chaînons élémentaires qui sont des restes de glucose; un autre exemple de polymères sont les protéines dont les chaînons élémentaires sont les restes d'acides aminés. Au nombre des polymères on trouve aussi les caoutchoucs naturels (voir ci-dessous).

Les *composés macromoléculaires artificiels* (ou *synthétiques*) présentent une importance qui ne cesse de croître. Ce sont des matériaux que l'on obtient à partir de matières premières abondantes et bon marché. Ce sont notamment, d'une part, les *matières plastiques* qui sont des compositions renfermant différentes additions et différentes substances de charge qui confèrent aux polymères des caractéristiques techniques requises et, d'autre part, les fibres synthétiques.

Les polymères et les matières plastiques qui en dérivent sont de précieux succédanés des matériaux naturels les plus divers (métaux, bois, cuirs, colles, etc.). Les fibres synthétiques remplacent

avantageusement les fibres naturelles — laine, soie, coton. Par certaines propriétés les produits synthétiques sont supérieurs aux produits naturels. On peut obtenir des fibres et des matières plastiques possédant un ensemble de caractéristiques techniques prédéterminées, ce qui permet une constante extension de la production de polymères artificiels et des matériaux qui en dérivent.

*Les résines de polymérisation.* On y rapporte les polymères obtenus par polymérisation des hydrocarbures éthyléniques et de leurs dérivés.

Le *polyéthylène* est un produit de la polymérisation de l'éthylène réalisée à 150-250 °C sous une pression de 150 à 250 MPa (*polyéthylène haute pression*) :

$$\ldots + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2 + \ldots \rightarrow$$
$$\rightarrow \ldots -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- \ldots$$
polyéthylène

ou sous forme abrégée

$$n CH_2{=}CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$
éthylène — polyéthylène

La réaction de polymérisation peut être considérée comme résultant de la rupture des doubles liaisons dans une multitude de molécules d'un composé insaturé (de l'éthylène par exemple) et d'une combinaison de ces molécules en une macromolécule géante. La valeur de $n$ exprime le *degré de polymérisation*, c'est-à-dire le nombre de monomères dans la macromolécule. Le démarrage de la réaction de polymérisation de l'éthylène est assuré par l'introduction d'une petite quantité d'oxygène (0,05 à 0,1 %).

Des catalyseurs ont été élaborés qui permettent d'effectuer la polymérisation à basse pression. Par exemple, en présence de l'aluminium-triéthyle $(C_2H_5)_3Al$ additionné de chlorure de titane (IV) $TiCl_4$ (catalyseur de Ziegler), la réaction de polymérisation se produit à la pression atmosphérique (le polyéthylène obtenu est le *polyéthylène basse pression*). En présence d'oxydes de chrome (catalyseur de Philips) la polymérisation s'effectue sous une pression d'environ 10 MPa (*polyéthylène moyenne pression*).

Le polyéthylène est un hydrocarbure saturé ayant une masse moléculaire comprise entre 10 000 et 400 000. C'est un matériau solide d'aspect cireux qui en couche mince est incolore et translucide et en couche épaisse est d'une couleur blanche ; sa température de fusion est comprise entre 110 et 125 °C. C'est un matériau chimiquement stable, imperméable à l'eau et aux gaz. On l'utilise comme isolant électrique, sous forme de pellicules pour l'emballage, pour la fabrication de vaisselle incassable, de tuyaux et de tubes pour l'industrie chimique. Les propriétés du polyéthylène dépendent du procédé de sa fabrication ; par exemple le polyéthylène obtenu à haute pres-

sion a une densité et une masse moléculaire (10 000 à 45 000) plus petites que le polyéthylène basse pression (masse moléculaire de 70 000 à 400 000), ce qui se reflète sur ses caractéristiques techniques. Pour les utilisations où le polyéthylène se trouvera au contact des produits alimentaires, on ne doit utiliser que la variété haute pression, car la variété basse pression peut contenir des traces de catalyseurs qui sont des composés de métaux lourds, nocifs pour l'homme.

Le *polypropylène* est un polymère du propylène, l'homologue le plus proche de l'éthylène dans la série des hydrocarbures insaturés éthyléniques:

$$n\mathrm{CH_2{=}CH} \rightarrow \ldots\mathrm{{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle\mathrm{CH_3}}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle\mathrm{CH_3}}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle\mathrm{CH_3}}{\underset{|}{CH}}{-}}\ldots$$

propylène — polypropylène

La polymérisation s'effectue en présence de catalyseurs. Suivant les conditions dans lesquelles s'effectue la polymérisation, on obtient du polypropylène dont les macromolécules ont des structures différentes et donc des propriétés différentes. Le polypropylène a l'aspect d'une masse caoutchouteuse plus ou moins élastique et dense. Il a une température de fusion plus élevée que le polyéthylène, par exemple un polypropylène d'une masse moléculaire supérieure à 80 000 fond à 174-175 °C. Le polypropylène a de multiples applications: isolant électrique, pellicules de protection, tuyaux, roues dentées, pièces diverses, fibres chimiquement et mécaniquement résistantes. Ces fibres sont utilisées pour la fabrication de cordages et de filets de pêche. Les pellicules de polypropylène sont beaucoup plus transparentes et plus solides que les pellicules de polyéthylène; les produits alimentaires emballés dans ces pellicules peuvent être stérilisés et cuits tout emballés.

Le *polystyrène* s'obtient par polymérisation du styrène:

$$n\mathrm{CH_2{=}CH} \rightarrow \ldots\mathrm{{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle\mathrm{C_6H_5}}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle\mathrm{C_6H_5}}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle\mathrm{C_6H_5}}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle\mathrm{C_6H_5}}{\underset{|}{CH}}{-}}\ldots$$

styrène — polystyrène

Il peut être obtenu sous forme de masse vitreuse transparente. On l'utilise comme verre organique servant à la fabrication d'objets divers (boutons, peignes, etc.) et comme isolant électrique.

Le *chlorure de polyvinyle* (PVC) s'obtient par polymérisation du chlorure de vinyle:

$$n\mathrm{CH_2{=}CH} \rightarrow \ldots\mathrm{{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle\mathrm{Cl}}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle\mathrm{Cl}}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle\mathrm{Cl}}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle\mathrm{Cl}}{\underset{|}{CH}}{-}}\ldots$$

chlorure de vinyle — chlorure de polyvinyle

Il se présente comme une masse élastique, très résistante aux acides et aux alcalis. On l'utilise pour le revêtement intérieur des conduites et des cuves dans l'industrie chimique, pour l'isolement des fils électriques, pour la fabrication du similicuir, du linoléum, des imperméables, etc. Par chloruration du chlorure de polyvinyle, on obtient du *chlorure de polyvinyle surchloré* qui est une matière résineuse servant à la fabrication de fibres synthétiques chimiquement stables portant le nom de *chlorine*.

Le *polytétrafluoroéthylène* (*PTFE*) est un polymère du tétrafluoroéthylène:

$$n\mathrm{CF_2=CF_2} \rightarrow (-\mathrm{CF_2}-\mathrm{CF_2}-)_n$$

tétrafluoroéthylène — polytétrafluoroéthylène

Il est fabriqué sous forme de matière plastique portant le nom de *téflon*. Le téflon résiste très bien à l'action des alcalis, des acides concentrés et d'autres réactifs chimiques. Il a une résistance chimique supérieure à celle de l'or et du platine; il est incombustible et possède d'excellentes propriétés diélectriques. On l'utilise dans l'industrie chimique et en électrotechnique.

Les *polyacrylates* et le *polyacrylonitrile*. Ce sont des polymères des acides non saturés *acrylique* $CH_2=CH-COOH$ et *méthacrylique* $CH_2=C(CH_3)-COOH$, surtout de leurs éthers méthyliques: du *méthylacrylate* et du *méthylméthacrylate*, et du *nitrile acrylique* (ou *acrylonitrile*) $CH_2=CH-C\equiv N$ (qui est un dérivé de l'acide acrylique où le groupement carboxylique —COOH est remplacé par le groupement —C≡N). Les structures des polymères les plus importants s'expriment par les formules:

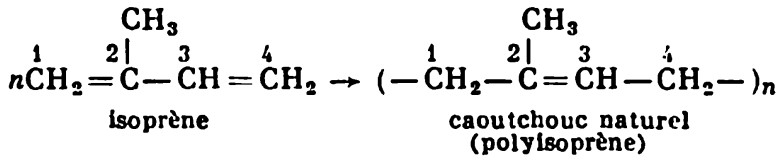
$$\left(-\mathrm{CH_2}-\underset{\displaystyle\mathrm{COOCH_3}}{\mathrm{CH}}-\right)_n \qquad \left(-\mathrm{CH_2}-\underset{\displaystyle\mathrm{COOCH_3}}{\overset{\displaystyle\mathrm{CH_3}}{\mathrm{C}}}-\right)_n \qquad \left(-\mathrm{CH_2}-\underset{\displaystyle\mathrm{C\equiv N}}{\mathrm{CH}}-\right)_n$$

polyméthylacrylate — polyméthylméthacrylate — polyacrylonitrile

Le polyméthylacrylate et le polyméthylméthacrylate sont des polymères solides, incolores et transparents, résistant à l'échauffement et à l'action de la lumière, transparents aux rayons ultraviolets. On en fabrique des feuilles de plexiglas — *verre organique* trouvant de nombreuses applications. A partir du polyacrylonitrile, on produit des fibres textiles *nitrone* (ou *orlon*), utilisées pour la fabrication de tissus d'habillement et techniques.

Les *caoutchoucs* sont des matériaux élastiques qui par un traitement spécial sont transformés en caoutchoucs vulcanisés. Ces derniers sont utilisés pour la fabrication des pneus, comme isolants électriques, pour la fabrication d'objets d'usage courant et pour la médecine.

Le *caoutchouc naturel* est un hydrocarbure non saturé de grande masse moléculaire dont les molécules contiennent un grand nombre de doubles liaisons. Sa composition peut être représentée par une formule telle que $(C_5H_8)_n$ ($n$ variant de 1000 à 3000). C'est un polymère de l'isoprène :



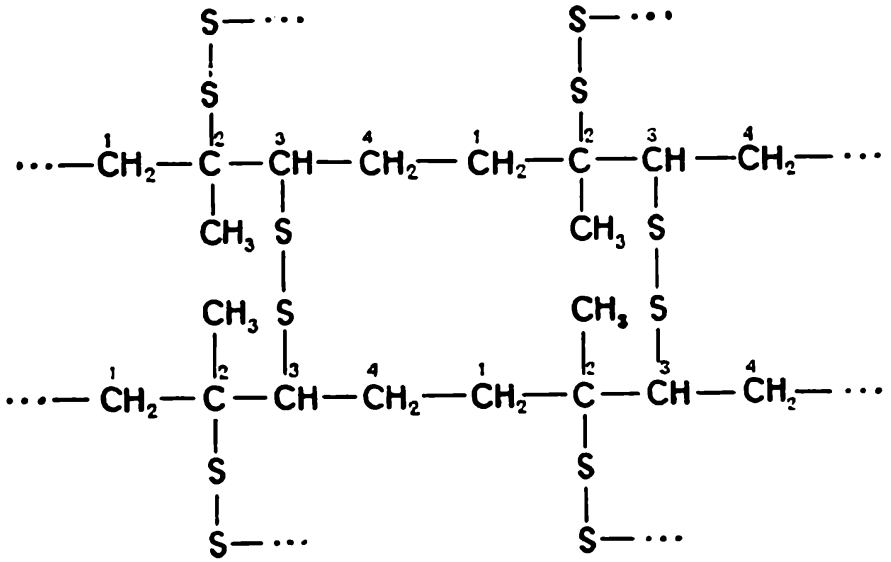

Il ressort de ce schéma que les deux doubles liaisons de l'isoprène sautent lors de la polymérisation, et dans le chaînon élémentaire des polymères une nouvelle double liaison apparaît entre les atomes de carbone 2 et 3.

Le caoutchouc naturel existe dans le latex des plantes à caoutchouc des régions tropicales (par exemple hévéa).

Un autre produit naturel, la *gutta-percha*, est un autre polymère de l'isoprène, caractérisé par une configuration différente de ses molécules.

Le caoutchouc brut est une substance collante, peu résistante, qui devient fragile lorsque la température baisse. Pour conférer aux objets en caoutchouc l'élasticité et la solidité requises, on soumet le caoutchouc à la vulcanisation qui consiste à le charger de soufre et à le chauffer.

Lors de la vulcanisation le soufre se fixe aux doubles liaisons des macromolécules du caoutchouc et les unit entre elles par des « ponts » constitués par deux atomes de soufre



Du fait de la vulcanisation le caoutchouc perd ses propriétés plastiques mais devient élastique.

Ne disposant pas de caoutchouc naturel, l'U.R.S.S. fut obligée de développer des procédés de préparation artificielle de ce matériau très important pour l'économie nationale. Ce sont les chimistes soviétiques qui, en 1928-1930, ont élaboré et mis en pratique un procédé industriel de fabrication du *caoutchouc synthétique.*

Selon le procédé de S. V. Lébédev (1874-1934) on utilise en qualité de matière première le butadiène ou le divinyle (voir § 165) qui se polymérise comme l'isoprène:

$$n\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2 \rightarrow (-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-)_n$$

butadiène — caoutchouc synthétique (polybutadiène)

D'après le procédé de Lébédev le butadiène est obtenu à partir de l'alcool éthylique. Actuellement on le prépare à partir du butane contenu dans le gaz associé au pétrole.

Actuellement l'industrie chimique produit un grand nombre de caoutchoucs synthétiques dont certaines propriétés sont supérieures à celles du caoutchouc naturel. En plus du caoutchouc de polybutadiène, on utilise des *caoutchoucs de copolymérisation* du butadiène et d'autres hydrocarbures non saturés, le styrène (S. B. R.) ou l'acrylonitrile par exemple:

$$\left(-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\right)_n$$

caoutchouc butadiène-styrène

$$\left(-\overset{1}{C}H_2-\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-CH_2-\underset{\displaystyle C\equiv N}{\underset{|}{CH}}-\right)_n$$

caoutchouc nitrile

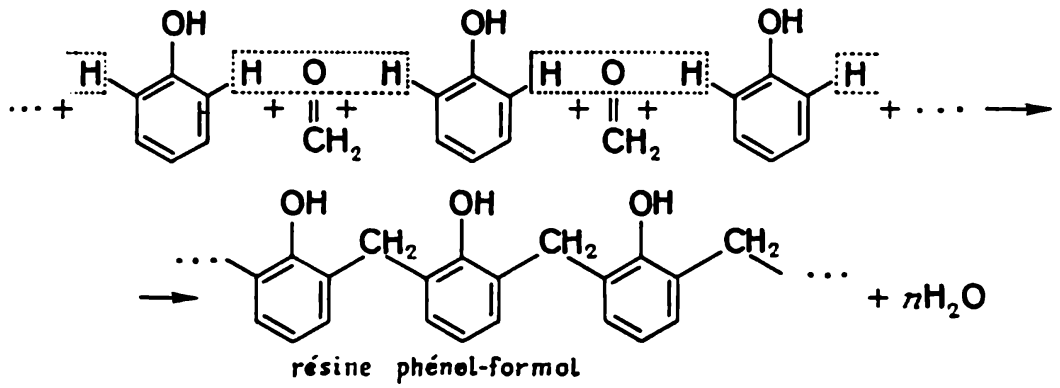
Dans les molécules de ces caoutchoucs les chaînons de butadiène alternent avec des chaînons de styrène ou d'acrylonitrile.

On a élaboré en U.R.S.S. un procédé de fabrication industrielle d'un caoutchouc synthétique en polyisoprène ayant des propriétés proches de celles du caoutchouc naturel.

Les *résines de condensation* sont des polymères obtenus par des réactions de polycondensation.

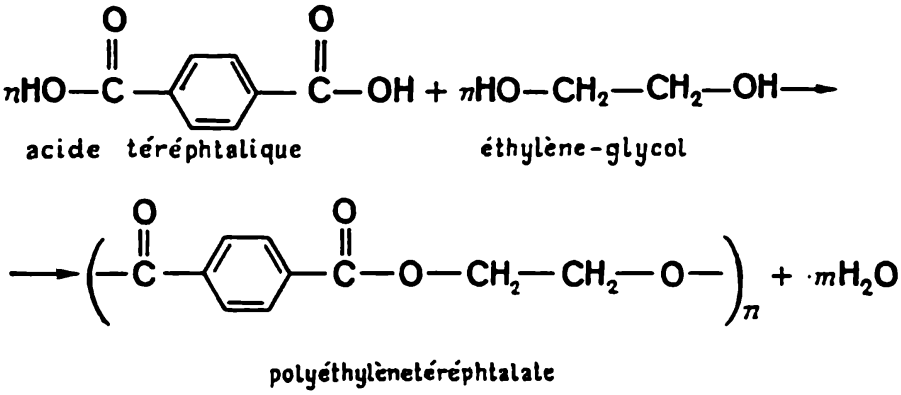
*Résines phénol-formol.* Ce sont des composés macromoléculaires qui se forment par réaction du phénol ($C_6H_5OH$) avec le formol ($CH_2=O$) en présence d'acides (HCl par exemple) ou d'alcalis (NaOH, $NH_4OH$) jouant le rôle de catalyseurs. La formation de ces

résines s'effectue selon le schéma :




Ce processus s'accompagne d'une libération d'eau. Ces résines possèdent une propriété exceptionnelle : lorsqu'on les chauffe, elles se ramollissent d'abord, puis par échauffement ultérieur (surtout en présence de catalyseurs convenables), elles durcissent. Elles servent à la fabrication de matières plastiques de valeur — les *phénoplastes* ; pour cela on mélange les résines avec différentes charges (farine de bois, papier broyé, amiante, graphite, etc.), des plastificateurs et des colorants et on soumet la masse ainsi obtenue à un moulage à chaud. Depuis peu les résines phénol-formol trouvent de nouvelles applications, telles que la fabrication d'éléments de construction, à partir de déchets de bois ou de carapaces de fonderie.

*Les polyesters.* A titre d'exemple de ces résines citons le produit de la polycondensation de l'acide téréphtalique qui est un acide aromatique bibasique avec l'éthylène glycol, qui possède deux fonctions alcool :




Le *polyéthylènetéréphtalate* est un polymère dont la molécule résulte d'une suite de groupements d'atomes de l'ester. En U.R.S.S., cette résine est connue sous le nom de *lavsan* (à l'étranger on l'appelle *térylène* ou *dacron*). On en fabrique des fibres rappelant la laine mais d'une solidité supérieure servant à la fabrication de tissus in-

froissables. Le lavsan présente une grande résistance à différentes actions: chaleur, humidité, lumière, acides, alcalis et oxydants.

*Résines polyamide.* Les polymères polyamidiques sont les analogues artificiels des protéines. Leurs molécules sont constituées par une succession périodique de groupements *amide* —CO—NH— qui sont les mêmes que l'on trouve dans les molécules des protéines. Mais tandis que dans les molécules des protéines ces groupements sont séparés par un chaînon constitué par un seul atome C, dans les polyamides synthétiques ce chaînon comporte au moins quatre atomes de carbone. Les fibres que l'on obtient à partir de ces résines (capron, œnanthe, anide) sont supérieures par certaines propriétés à la soie naturelle. Ces fibres servent à la fabrication de tissus et de tricots de qualité. Dans le domaine technique le capron et l'anide servent à fabriquer des cordages très solides. Ces polymères sont utilisés pour fabriquer les chaînes supports des pneus, des filets de pêche et des tissus techniques.

Le *capron* est un produit de la polycondensation de l'acide aminocaproïque qui est constitué par une chaîne de six atomes de carbone:

$$\underset{\text{acide aminocaproïque}}{n\mathrm{NH_2}-(\mathrm{CH_2})_5-\mathrm{C}\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup \mathrm{O}\\ \diagdown \mathrm{HO}\end{matrix}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \ldots-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_5-\underset{\text{capron}}{\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_5-\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}-\ldots+m\mathrm{H_2O}$$

*L'œnanthe* est le résultat de la polycondensation de l'acide œnanthique aminé dont la molécule comporte une chaîne de sept atomes de carbone.

L'*anide* (*nylon* ou *perlon*) s'obtient par polycondensation de l'acide adipique $\mathrm{HOOC}-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{COOH}$ et de l'hexaméthylènediamine $\mathrm{NH_2}-(\mathrm{CH_2})_6-\mathrm{NH_2}$. La structure de la chaîne de l'anide peut être représentée comme suit:

$$\left(-\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}-(\mathrm{CH_2})_4-\overset{\overset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{C}}-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_6-\mathrm{NH}-\right)_n$$

*Fibres naturelles et fibres chimiques.* Toutes les fibres utilisées dans l'industrie textile sont subdivisées en fibres naturelles et fibres chimiques.

Les fibres *naturelles* sont des fibres provenant du règne végétal (coton, lin et autres, tous constitués par de la cellulose) ou du règne animal (laine, soie, constituées par des protéines).

Dans le groupe des fibres *chimiques* on classe toutes les fibres artificielles. On les subdivise en fibres *artificielles* obtenues par

traitement chimique des matières naturelles (principalement la cellulose) et en fibres *synthétiques* fabriquées à partir de produits de la synthèse chimique (principalement les hauts polymères).

Dans le sous-groupe des fibres artificielles on trouve les fibres de la soie obtenues par les procédés: viscose, à l'acétate et cuproammoniacal, de traitement de la cellulose (voir § 174). Au nombre des fibres synthétiques on trouve la chlorine, le nitron (résines de polymérisation) et le lavsan, le caprone, l'œnanthe, l'anide (résines de polycondensation).

La production de fibres chimiques est un problème économique très important contribuant à l'élévation du niveau de vie des populations. Elle permet de satisfaire à la demande toujours croissante de tissus, tricots, fourrures artificielles. L'existence de fibres chimiques ayant des propriétés variées contribue à la solution de nombreux problèmes techniques.

## Le silicium

**178. Etat naturel, préparation et propriétés du silicium.** Le silicium est un des éléments les plus abondants de l'écorce terrestre; dans la partie connue de l'écorce terrestre sa teneur atteint 27 % (en masse); après l'oxygène c'est l'élément le plus répandu. A l'état naturel le silicium ne se trouve que sous forme de composés: le *bioxyde de silicium* $SiO_2$ qu'on appelle aussi anhydride silicique ou silice, et les sels de l'acide silicique (les silicates). A l'état naturel on trouve surtout des alumosilicates qui sont des silicates contenant de l'aluminium: feldspaths, micas, kaolin, etc.

Tout comme le carbone qui est le constituant déterminant de tous les composés organiques du règne animal et végétal, le silicium est le principal élément du monde minéral.

La plupart des organismes vivants ne contiennent que fort peu de silicium. Il existe cependant des organismes marins qui accumulent de grandes quantités de silicium, des plantes comme les Diatomées et des animaux comme les éponges siliceuses.

On peut obtenir du silicium libre en calcinant un mélange de magnésium et de sable fin qui est du bioxyde de silicium presque pur:

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$$

Le silicium obtenu se présente sous forme de poudre brune; c'est le *silicium amorphe*.

Le silicium étant soluble dans les métaux fondus, on peut l'obtenir par refroidissement lent d'une solution de silicium dans le zinc ou l'aluminium, sous forme de cristaux octaédriques de silicium. Le *silicium cristallin* présente l'éclat de l'acier.

Les cristaux de silicium de haute pureté ne contenant que peu de défauts de structure ont une très faible conductibilité électrique.

La présence d'impuretés et de défauts de structure augmente grandement leur conductibilité.

Le silicium est surtout utilisé en métallurgie et dans la technique des semiconducteurs. En métallurgie il sert à désoxyder les métaux à l'état liquide ainsi que comme élément d'alliage. Parmi les alliages contenant du silicium, les plus importants sont les alliages à base de fer, de cuivre et d'aluminium. Dans la technique des semiconducteurs le silicium sert à la fabrication d'amplificateurs, de redresseurs et de photocellules. Les dispositifs à semiconducteurs en silicium peuvent être portés à 250 °C sans détérioration.

Dans l'industrie on prépare le silicium par réduction du bioxyde de silicium par le coke au four électrique:

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO\uparrow$$

Le silicium ainsi obtenu contient de 2 à 5 % d'impuretés. Pour la préparation du silicium de la qualité pour semiconducteur, on met en œuvre une technologie beaucoup plus compliquée. Le silicium de qualité métallurgique obtenu par la réaction ci-dessus est transformé en un composé qui se laisse purifier par des procédés assez sophistiqués. Le plus souvent on transforme le silicium métallurgique en tétrachlorure de silicium $SiCl_4$ que l'on purifie pour l'essentiel par rectification. Une fois purifié ce composé est réduit par l'hydrogène à haute température, ce qui fournit du silicium de haute pureté. Ce silicium peut être utilisé pour la fabrication de nombreux dispositifs à semiconducteurs; mais dans de nombreux cas on le soumet à une purification beaucoup plus poussée par le procédé de fusion de zone (cf. § 193). En qualité de composé de silicium purifiable on peut utiliser aussi le silane $SiH_4$, le tétraiodure de silicium et d'autres composés ($SiHCl_3$).

L'activité chimique du silicium cristallin est faible. A la température ordinaire il ne se combine directement qu'avec le fluor. Quant au silicium amorphe, il se combine aisément avec l'oxygène, les halogènes et le soufre.

Les acides, exception faite d'un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique, n'attaquent pas le silicium. Par contre il réagit énergiquement avec les alcalis en donnant des sels d'acide silicique $H_2SiO_3$ et en libérant de l'hydrogène

$$Si + 2KOH + H_2O = K_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

En présence de trace d'alcali, jouant le rôle de catalyseur, le silicium déplace l'hydrogène même d'une substance aussi stable que l'eau.

Si on chauffe au four électrique un mélange en proportions déterminées de sable et de coke, on obtient un composé de silicium et de carbone — le *carbure de silicium* SiC appelé *carborundum*:

$$SiO_2 + 3C = SiC + 2CO\uparrow$$

A l'état pur le carborundum se présente sous forme de cristaux incolores, de très grande dureté, d'une densité de 3,2 g/cm³. Le produit technique contaminé par des impuretés est coloré en gris foncé.

La structure cristalline du carborundum est du type diamant où la moitié des atomes de carbone est remplacée par des atomes de silicium. Chaque atome de carbone est placé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes de silicium. L'enchevêtrement des tétraèdres élémentaires est tel que chaque atome de silicium se trouve tétraédriquement entouré d'atomes de carbone. Les liaisons covalentes qui unissent tous les atomes de cette substance cristalline sont presque aussi solides que celles du diamant. C'est ce qui explique la grande dureté du carborundum.

Le carborundum est produit en grandes quantités du fait du grand nombre de ses utilisations fondées sur sa grande dureté et ses propriétés réfractaires. Le carborundum en poudre sert à fabriquer des meules, du papier abrasif. Il entre dans la composition des plaques pour le dallage du sol dans le métro, les gares. etc. Il est utilisé comme revêtement réfractaire (mouffle) des fours. Un mélange de carborundum et de silicium pressé en formes de tiges constitue les éléments chauffants des fours à résistance.

A haute température le silicium se combine à de nombreux métaux en formant des *siliciures*. Si on chauffe, par exemple, un mélange de bioxyde de silicium et de magnésium en excès, le silicium réduit se combine au magnésium en donnant du *siliciure de magnésium* $Mg_2Si$ :

$$4Mg + SiO_2 = Mg_2Si + 2MgO$$

**179. Composés du silicium avec l'hydrogène et les halogènes.** En faisant agir l'acide chlorhydrique sur le siliciure de magnésium $Mg_2Si$ on obtient le silane $SiH_4$, composé semblable au méthane:

$$Mg_2Si + 4HCl = 2MgCl_2 + SiH_4 \uparrow$$

Le *silane* $SiH_4$ est un gaz incolore qui s'enflamme spontanement à l'air en donnant du bioxyde de silicium et de l'eau:

$$SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$$

Le silane est le premier terme d'une série homologue portant le nom général de *silanes*; les termes suivants sont le *disilane* $Si_2H_6$, le *trisilane* $Si_3H_8$. Les silanes sont semblables aux hydrocarbures mais sont des composés peu stables. Les liaisons entre les atomes de silicium sont beaucoup moins solides que les liaisons entre atomes de carbone, et de ce fait les chaînes —Si—Si—Si— se brisent facilement. La liaison du silicium avec l'hydrogène est elle aussi peu solide, ce qui indique que chez le silicium les propriétés non métalliques sont fortement atténuées.

Le *chlorure de silicium* $SiCl_4$ s'obtient en chauffant un mélange de bioxyde de silicium et de charbon dans un courant de chlore:

$$SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO\uparrow$$

ou par chloruration du silicium technique. C'est un liquide qui bout à 57 °C.

Soumis à l'action de l'eau, le chlorure de silicium s'hydrolyse complètement en formant les acides silicique et chlorhydrique:

$$SiCl_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HCl$$

Lorsque le chlorure de silicium s'évapore et que ses vapeurs viennent en contact avec de l'air humide, on voit apparaître un brouillard épais dont la formation est déterminée par la réaction ci-dessus. Le chlorure de silicium est utilisé dans la synthèse des composés organosiliciés (silicones).

Le *fluorure de silicium* $SiF_4$ résulte de l'interaction de l'hydrogène fluoré avec le bioxyde de silicium:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

C'est un gaz incolore d'une odeur piquante.

Tout comme le chlorure, le fluorure de silicium s'hydrolyse au contact de l'eau:

$$SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3 + 4HF$$

L'hydrogène fluoré qui se forme réagit avec $SiF_4$ en donnant l'*acide silicofluorhydrique* $H_2SiF_6$:

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

La réaction globale correspond donc à l'équation:

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3$$

L'acide silicofluorhydrique est un acide de même force que l'acide sulfurique. Ses sels — les *silicofluorures* ou *fluosilicates*, sont en majorité solubles dans l'eau; les silicofluorures des métaux alcalins sont peu solubles et le sel de baryum est insoluble dans l'eau. *L'acide silicofluorhydrique et ses sels sont toxiques.*

Le silicofluorure de sodium $Na_2SiF_6$ est utilisé comme insecticide, ainsi que dans la fabrication des ciments et des émaux. Les silicofluorures de magnésium, de zinc et d'aluminium qui sont solubles dans l'eau trouvent des applications dans la construction de bâtiments pour rendre imperméable à l'eau la surface de la pierre à bâtir (calcaire, marbre). Cette propriété tient à la formation de la silice et des fluorures peu solubles.

**180. Le bioxyde de silicium.** Le composé de silicium le plus stable est le *bioxyde de silicium* ou *silice* $SiO_2$. On le trouve à l'état naturel aussi bien sous une forme cristalline que sous une forme amorphe.

Le bioxyde de silicium cristallin existe à l'état naturel surtout sous forme du minéral appelé *quartz*. Les cristaux de quartz incolores et transparents ayant la forme de prismes hexagonaux surmontés de pyramides hexagonales portent le nom de *cristal de roche* (fig. 135). Le cristal de roche teinté par les impuretés en violet porte le nom d'*améthyste*, le cristal de roche ayant une coloration brunâtre est désigné sous le nom de *quartz enfumé*. Mais le plus souvent le quartz se présente sous forme de masse semi-transparente, incolore ou diversement colorée. Une des variétés du quartz est le *silex*. Parmi les formes polycristallines du quartz on trouve l'*agate* et le *jaspe*. Le quartz est également un des constituants de roches telles que le granite et le gneiss.

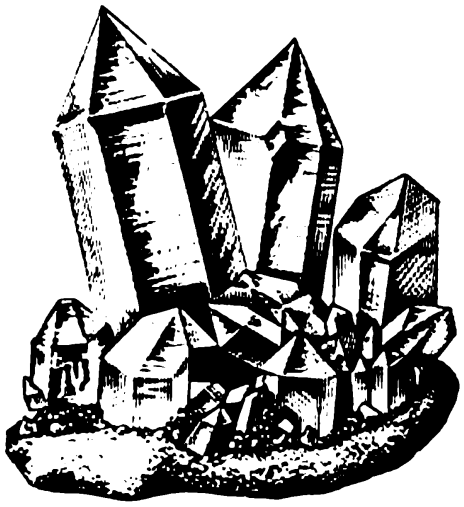


Fig. 135. Cristaux de quartz (cristal de roche).

Le sable ordinaire est constitué par de petits grains de quartz. Le sable pur est de couleur blanche, mais le plus souvent il a une couleur rougeâtre ou jaunâtre due à la présence de composés du fer.

Le bioxyde de silicium cristallin est une substance de grande dureté, insoluble dans l'eau, qui fond à 1610 °C en donnant un liquide incolore. Lorsqu'on refroidit ce liquide, on obtient une masse vitreuse transparente de bioxyde de silicium amorphe ressemblant au verre.

A l'état naturel le bioxyde de silicium amorphe est beaucoup moins répandu que la forme cristalline. Au fond des mers il existe des sédiments de silice amorphe en particules fines et poreuses portant le nom de *kieselguhr*. Ces sédiments sont constitués par le $SiO_2$ provenant des Diatomées et de certains infusoires.

Aucun acide sauf l'acide fluorhydrique n'attaque le bioxyde de silicium. L'acide fluorhydrique réagit avec $SiO_2$ en donnant de l'eau et du fluorure de silicium (cf. § 121).

Le sable est largement utilisé dans la construction, pour la fabrication du verre (cf. § 182), de la céramique (cf. § 183), du ciment (cf. § 184) et des abrasifs. Un domaine particulier d'application du quartz est déterminé par son aptitude à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur. Cette propriété du quartz est mise à profit dans les appareils d'enregistrement et de reproduction des sons ainsi que dans les générateurs d'ultrasons.

**181. Acides siliciques et leurs sels.** Le bioxyde de silicium est un oxyde acide auquel correspondent des acides peu solubles dans l'eau.

La formule générale de ces acides est $nSiO_2 \cdot mH_2O$. On a réussi à isoler l'acide *orthosilicique* $H_4SiO_4$, l'acide *métasilicique* (ou silicique) $H_2SiO_3$ ainsi que d'autres. L'acide silicique forme sans difficultés des solutions sursaturées au sein desquelles il se polymérise progressivement et passe à l'état colloïdal. A l'aide de stabilisateurs on peut obtenir des sols d'acide silicique stables et de concentrations élevées. Ces solutions trouvent différentes applications, par exemple dans la fabrication du papier et pour le traitement des eaux.

En l'absence de stabilisateurs le sol d'acide silicique se transforme en gel. Après séchage de ce gel on obtient un produit poreux (gel de silice) utilisé comme desséchant et adsorbant.

Les sels des acides siliciques, les *silicates*, sont pour la plupart insolubles dans l'eau. Ne sont solubles dans l'eau que les silicates de sodium et de potassium. Ces derniers s'obtiennent en fondant ensemble le bioxyde de silicium avec les alcalis caustiques ou les carbonates de potassium et de sodium, par exemple

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + K_2CO_3 = K_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$$

Comme ils présentent un aspect rappelant le verre et qu'ils sont solubles dans l'eau, on les appelle *verre soluble*.

Le verre soluble à l'état de solution aqueuse est utilisé pour la fabrication de pièces en ciment et en béton résistant aux acides, de revêtements sur béton imperméables au kérosène, pour l'imprégnation des tissus, pour la fabrication de peintures ignifuges pour le bois et pour la consolidation des sols meubles.

$Na_2SiO_3$ et $K_2SiO_3$ s'hydrolysent fortement en solution et leurs solutions ont une réaction nettement basique.

Les silicates sont très répandus à l'état naturel. Nous avons déjà mentionné que l'écorce terrestre est pour une large part constituée par de la silice et des silicates. Parmi les silicates naturels nous mentionnerons les feldspaths, les micas, les argiles, l'amiante, le talc, etc. Les silicates sont des constituants de diverses roches: granite, gneiss, basalte, schistes. Certaines pierres précieuses, telles que l'émeraude, la topaze, l'aigue-marine sont des cristaux bien formés de silicates naturels.

La composition des silicates naturels s'exprime souvent par des formules compliquées. C'est pour cela ainsi qu'en raison de l'incertitude de l'existence des acides polysiliciques correspondants, les formules des silicates s'écrivent d'une manière différente que pour les sels usuels.

Tout sel d'un oxyacide peut être considéré comme le produit de la réaction d'un oxyde acide avec un oxyde basique (ou avec deux oxydes basiques si c'est un sel double). Ainsi le composé $CaCO_3$ peut être considéré comme un composé formé par CaO et $CO_2$, le

composé $Al_2(SO_4)_3$ comme résultant de l'union de $Al_2O_3$ et de $3SO_3$, etc. En se fondant sur cette considération, on exprime la composition des silicates en écrivant séparément les formules du bioxyde de silicium et de tous les oxydes qui entrent dans la composition des silicates. Ecrivons les formules de quelques silicates naturels :

Kaolin : $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ou $H_4Al_2Si_2O_9$

Mica blanc : $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ ou $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$

Amiante : $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ ou $CaMg_3Si_4O_{12}$

Comme nous l'avons déjà signalé les silicates renfermant l'aluminium sont désignés sous le nom d'*alumosilicates*. Les plus importants sont les *feldspaths*.

Dans la composition des feldspaths, outre les oxydes de silicium et d'aluminium, entrent les oxydes de potassium, de sodium ou de calcium. Le feldspath ordinaire, ou *orthoclase*, contient de l'oxyde de potassium et sa composition s'exprime par la formule $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. La majorité des feldspaths sont de couleur blanche ou rouge. A l'état naturel les feldspaths existent soit en gisements massifs, soit en tant que constituants de roches composées.

Les *micas* sont des alumosilicates qui se laissent cliver en feuilles minces et flexibles. Ils ont une composition compliquée où à côté du silicium et de l'aluminium figurent l'hydrogène, le potassium et le sodium ; certains micas renferment aussi du calcium, du magnésium et du fer. Le mica blanc ordinaire est un silicate de potassium et d'aluminium. Les micas renfermant beaucoup de fer et de magnésium ont une coloration noire. On trouve peu de gisements de micas, mais on les trouve souvent sous forme d'occlusions dans les roches. Les *granits* et les *gneiss* qui sont constitués par des agrégats de petits cristaux de quartz, de spath fluor et de micas, sont les roches les plus répandues.

Les minéraux et les roches qui se trouvent en contact de l'atmosphère et qui sont soumis aux actions mécaniques et chimiques de l'air et de l'eau, se modifient et se dégradent progressivement. Cette dégradation résultant de l'action cumulative de l'air et de l'eau porte le nom de *désagrégation*. Par exemple, l'eau contenant du bioxyde de carbone agit sur l'orthoclase de telle sorte que $K_2O$ s'en détache et se combinant à $CO_2$ donne la potasse $K_2CO_3$. Une partie de $SiO_2$ se détache également et ce qui en reste se combine à l'eau en formant un nouveau silicate — le *kaolin* qui est le constituant principal de l'argile.

La décomposition de l'orthoclase peut être représentée par l'équation

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + CO_2 + nH_2O = K_2CO_3 + 4SiO_2 \cdot (n-2)H_2O + \underbrace{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O}_{\text{kaolin}}$$

Le kaolin pur est plutôt rare. Il est d'une couleur blanche et contient comme principale impureté du sable quartzeux. Le kaolin est utilisé pour la fabrication de la porcelaine. L'argile ordinaire est un mélange de kaolin et d'autres substances qui lui confèrent une coloration jaune sale ou bleuâtre.

Les composés du silicium jouent un rôle économique important. Nous avons énuméré au § 180 certaines utilisations du bioxyde de silicium. Différentes roches, tels les granites, sont utilisées dans la construction. Les silicates servent de matières premières pour la production du verre, du ciment, de la céramique (voir les paragraphes suivants). Le mica et l'amiante sont utilisés comme isolants électriques et thermiques. Les silicates servent aussi comme charges pour le papier, le caoutchouc et les peintures.

Certains alumosilicates ont une structure friable convenant aux échanges d'ions. Ces silicates naturels et plus encore les silicates artificiels sont utilisés pour l'adoucissement de l'eau (cf. § 212). En outre, mettant à profit leur surface développée, on les utilise comme supports pour les catalyseurs.

**182. Le verre.** Lorsqu'on soumet à une cuisson des mélanges de différents silicates ou de silicates et de bioxyde de silicium, on obtient des corps amorphes et transparents portant le nom de *verres.*

La structure des verres correspond à celle d'un système en surfusion. Les cations et les anions s'y trouvent disposés comme dans un liquide, c'est-à-dire qu'on n'y discerne que l'ordre à courte distance (cf. § 53). Mais les déplacements des ions qui se manifestent dans les verres sont caractéristiques des corps solides. Cette structure des corps amorphes se caractérise par le fait qu'à la différence des corps cristallins, les verres ne possèdent pas de températures de fusion et de solidification bien déterminées. Lorsqu'on chauffe un verre, il se ramollit peu à peu et passe à l'état liquide. Lors du refroidissement du verre liquide, sa solidification s'effectue également dans un intervalle de température.

L'humanité connaît le verre depuis l'ancienneté. Pendant des siècles il ne fut utilisé que pour les vitres et la vaisselle. Actuellement on fabrique des verres possédant des propriétés variées pour différentes applications. Pour obtenir des verres ayant des propriétés différentes on utilise des matières premières différentes ; par ailleurs les propriétés des verres dépendent de la technologie de leur préparation.

Le *verre à vitre* ordinaire, ainsi que le verre à bouteille, est constitué pour l'essentiel par des silicates de sodium et de calcium que l'on fond avec du bioxyde de silicium. Sa composition s'exprime approximativement par la formule $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. En qualité de matières premières on prend du sable blanc, du carbonate de sodium et de la pierre à chaux. Lors de la fusion de ce mélange s'ef-

fectuent les réactions suivantes:

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2 \uparrow$$
$$Na_2CO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$$

Souvent on remplace le carbonate de sodium par un mélange de $Na_2SO_4$ et de charbon. Le charbon réduit le sulfate de sodium à l'état de sulfite de sodium $Na_2SO_3$, qui réagit avec le sable pour donner du silicate de sodium:

$$2Na_2SO_4 + 2SiO_2 + C = 2Na_2SiO_3 + 2SO_2 \uparrow + CO_2 \uparrow$$

Si on remplace le carbonate de sodium par le carbonate de potassium, on obtient un verre thermorésistant servant à la fabrication d'ustensiles de cuisine résistant à la chaleur.

Par cuisson d'un mélange de bioxyde de silicium, de carbonate de potassium et d'oxyde de plomb, on obtient un verre lourd appelé *verre cristal*, à base de silicates de potassium et de plomb. Ces verres sont très réfringents et, une fois polis, présentent un bel éclat. Ils servent à fabriquer des verres d'optique et de la verrerie d'art.

Les propriétés du verre sont profondément modifiées lorsqu'on remplace une partie de $SiO_2$ par l'anhydride de bore $B_2O_3$. Par addition de $B_2O_3$ la dureté du verre s'accroît notablement, il résiste mieux aux actions chimiques et aux variations rapides de la température. La verrerie chimique de qualité est fabriquée avec le verre de bore.

☛ Il est généralement admis que le verre est une substance insoluble dans l'eau. Mais si le verre reste pendant longtemps au contact de l'eau, celle-ci peut en extraire du silicate de sodium. Si, par exemple, on agite vigoureusement de la poudre de verre avec de l'eau et que l'on verse ensuite quelques gouttes de phénolphtaléine, le liquide se colore en rose, témoignant ainsi d'une réaction basique (résultant de l'hydrolyse de $Na_2SiO_3$).

En plus des qualités des verres cités, on doit signaler le verre obtenu par fusion au four électrique du quartz naturel.

Le *verre de silice pure*, ou *verre de quartz*, peut être utilisé à des températures notablement plus élevées que le verre ordinaire. Il est transparent aux rayons ultraviolets que le verre ordinaire ne laisse pas passer. Comme le verre de silice a un très faible coefficient de dilatation thermique, le volume de ce verre ne varie que fort peu lorsqu'on le porte à haute température ou qu'on le refroidit; cette propriété permet de soumettre les objets en verre de silice à des refroidissements rapides (trempe à l'eau) depuis les hautes températures sans qu'ils éclatent.

Le verre de silice est utilisé dans l'industrie chimique et pour la fabrication de vaisselle de laboratoire. On l'utilise aussi pour la fabrication des ballons des lampes à mercure dont le spectre est riche en rayons ultraviolets. Les lampes à mercure sont utilisées en thérapeutique, dans la recherche scientifique et lors de prises de vues cinématographiques. Un des inconvénients majeurs du verre

de silice est, d'une part, qu'il est difficile à travailler, et d'autre part, sa fragilité.

Par étirage du verre fondu à travers des filières, on peut obtenir des filaments d'un diamètre de 2 à 10 μm, appelés *fibres de verre.* Tout en étant fragiles, ces fibres ont une grande résistance à la rupture. Les tissus en fibres de verre sont ininflammables, ont des propriétés thermo-, électro- et phono-isolantes et sont chimiquement stables.

Les matériaux fabriqués en fibres de verre ont des propriétés qui permettent de les utiliser en divers domaines techniques. Le faible coût des matières premières et une technologie relativement simple de fabrication des fibres de verres contribuent à l'extension de leurs utilisations.

En combinant les fibres de verre avec les résines synthétiques on obtient de nouveaux matériaux de construction, les *plastiques verre-résine.* Ils sont 3 à 4 fois plus légers que l'acier, mais ayant une résistance mécanique comparable, ils remplacent avantageusement l'acier et le bois. On en fabrique, par exemple, des tubes qui supportent des pressions hydrauliques importantes et ne sont pas sujets à la corrosion. Les plastiques renforcés à la fibre de verre trouvent de plus en plus d'applications dans l'industrie automobile, aéronautique et navale.

L'état vitreux d'une substance est thermodynamiquement instable. Il ne subsiste que parce qu'au refroidissement la viscosité du verre liquide augmente très rapidement, ce qui bloque le processus de cristallisation. En ajoutant aux matières premières certains éléments d'addition accélérant la cristallisation et en effectuant la cuisson suivant un régime spécial, on obtient des matériaux vitrocristallins — les *vitro-cérames.*

D'après leur structure les vitro-cérames sont des agrégats constitués par de petits cristaux soudés les uns aux autres par des pellicules de verre non cristallisé. Ils se caractérisent par une grande résistance mécanique, une grande dureté et résistent bien aux actions chimiques et thermiques. On peut les utiliser pour fabriquer des matériaux de construction bon marché, des isolants électriques, des pièces radio et des appareils pour l'industrie chimique.

**183. La céramique.** On entend par céramique les matériaux et les objets fabriqués en des substances réfractaires, telles que l'argile, les carbures et les oxydes de certains métaux. D'après les utilisations on distingue la céramique du bâtiment, la céramique réfractaire, la céramique résistant à l'attaque chimique, la céramique d'usage domestique et la céramique technique. Dans le groupe de la céramique de construction on classe la brique, la tuile, les tuyaux, les plaques de revêtement. La céramique réfractaire sert au garnissage des fours industriels (fours métallurgiques, de verrerie). La céramique résistant aux attaques chimiques à température ordinaire et à haute température est utilisée dans l'industrie chimique. Par céramique d'usage domestique on entend les objets en faïence et en porcelaine. La céramique technique sert à fabriquer des isolants, des condensa-

teurs, des bougies d'allumage pour moteurs d'automobile et d'aviation, des circuits réfractaires.

La technologie céramique comporte les étapes de préparation de la pâte céramique, le formage, le séchage et la cuisson. Suivant la nature des matières premières et les propriétés que doit posséder le produit final, ces différentes étapes sont réalisées différemment. Par exemple, pour la fabrication des briques la matière première qui est l'argile avec des substances d'addition est broyée, malaxée et humidifiée. La pâte plastique ainsi obtenue est mise en forme, séchée, puis soumise à la cuisson (à 900 °C). La cuisson conduit au frittage des grains résultant des réactions chimiques en phase solide. La cuisson s'effectue suivant un régime bien déterminé afin d'obtenir un produit possédant les caractéristiques requises. La principale réaction qui se produit lors de la cuisson de l'argile se laisse représenter sous une forme schématique par l'équation

$$3[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O] = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 + 6H_2O\uparrow$$

Certains objets céramiques sont recouverts d'une *glaçure*, c'est-à-dire d'une mince couche d'une substance vitreuse. A cet effet on dépose sur l'objet une couche d'un mélange de poudres de quartz, de feldspath et de substances d'addition, après quoi l'objet est soumis à une deuxième cuisson. La glaçure rend les objets imperméables à l'eau, les protège des salissures, de l'attaque par les alcalis et les acides et leur confère de l'éclat.

**184. Le ciment.** Un des principaux matériaux produits par l'industrie des silicates est le *ciment* dont des quantités énormes sont consommées dans la construction.

Le ciment ordinaire est préparé par calcination d'un mélange d'argile et de calcaire. Lors de la calcination de ce mélange, le carbonate de calcium se décompose en bioxyde de carbone et en oxyde de calcium ; ce dernier réagit avec l'argile en donnant un mélange de silicates et d'aluminates de calcium.

Le mélange est généralement préparé à partir des matières premières à l'usine. Il existe cependant des mélanges naturels d'argile et de calcaire dont la composition correspond à celle du ciment ; ces mélanges naturels portent le nom de *calcaire à ciment.*

On exprime généralement la composition du ciment en indiquant le pourcentage des oxydes (les principaux sont CaO, $Al_2O_3$, $SiO_2$, $Fe_2O_3$) qui le constituent.

Lorsqu'on mélange le ciment ordinaire avec de l'eau, on obtient une pâte qui durcit au bout de quelque temps. On dit que le ciment fait prise.

Le processus de durcissement du ciment s'effectue en trois étapes. La première étape consiste en une réaction entre les couches superficielles des particules de ciment avec l'eau :

$$3CaO \cdot SiO_2 + nH_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O + Ca(OH)_2 + (n - 3)H_2O$$

De la solution saturée d'hydroxyde de calcium qui apparaît dans la masse de la pâte de ciment, l'hydroxyde de calcium précipite à l'état amorphe et,

enrobant les grains de ciment, en fait une seule masse. Ce processus correspond à la deuxième étape, qui est la prise proprement dite du ciment. Ensuite commence la troisième étape, la cristallisation ou durcissement du ciment. Les particules d'hydroxyde de calcium grossissent et se transforment en des cristaux dentritiques qui renforcent la masse du silicate de calcium. La résistance mécanique du ciment croît.

Pour utiliser le ciment comme liant on le mélange avec du sable et de l'eau ; on dit que l'on gâche le ciment et que l'on obtient du *mortier de ciment.*

Lorsque l'on mélange ce mortier avec du gravier, on obtient du *béton.* Le béton est un matériau de construction très important, puisqu'il sert à édifier les voûtes, les arcs, les ponts, les bassins, les bâtiments. etc. Le béton dans lequel sont enrobées des armatures métalliques est désigné sous le nom de *béton armé.*

Outre le ciment ordinaire, on connaît d'autres qualités de ciment, notamment le ciment alumineux et le ciment antiacide.

On prépare le *ciment alumineux* en fondant un mélange broyé de bauxite (oxyde d'aluminium naturel) et de calcaire. La teneur de ce ciment en oxyde d'aluminium est plus grande que dans le ciment ordinaire. Les principaux composés contenus dans ce ciment sont les différents aluminates de calcium. Le ciment alumineux durcit beaucoup plus rapidement que le ciment ordinaire et résiste beaucoup mieux à l'action corrosive de l'eau de mer. Comme il a un prix de revient plus élevé, on ne l'utilise que dans des cas spéciaux.

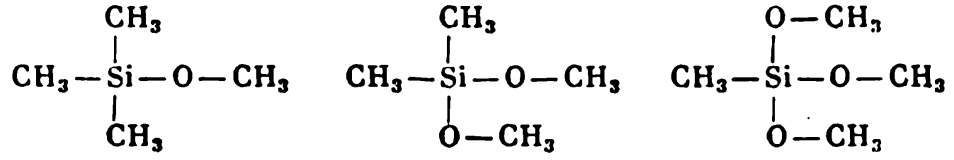
Le *ciment antiacide* est un mélange de sable finement broyé et d'une substance siliciée « active » ayant une surface très développée ; souvent cette substance est la diatomite (ou tripoli) que l'on soumet préalablement à un traitement chimique, ou bien du bioxyde de silicium artificiel. Lorsqu'on ajoute à ce mélange une solution de silicate de sodium, on obtient une pâte plastique qui se transforme bientôt en une masse solide résistant à l'attaque de tous les acides, sauf l'acide fluorhydrique.

Le ciment antiacide est surtout utilisé comme liant des plaques de revêtements antiacides dans les équipements de l'industrie chimique. Dans certains cas il peut remplacer les revêtements en plomb.

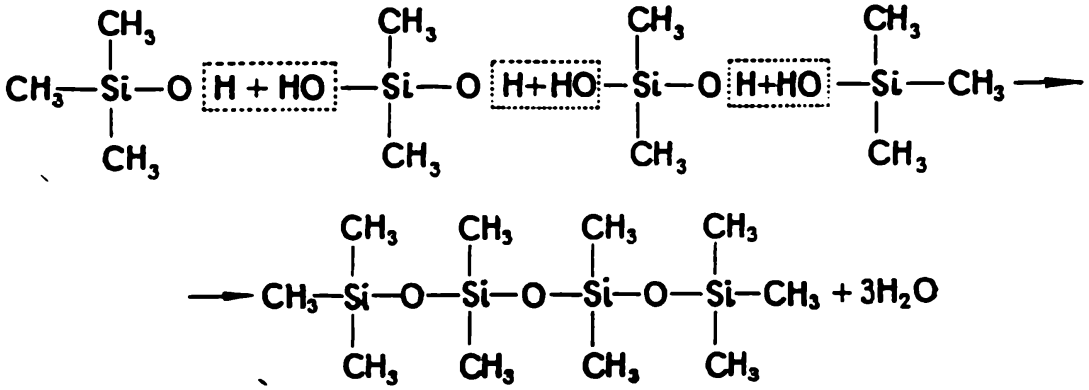
**185. Les composés organosiliciés.** On connaît un grand nombre de composés du silicium où les atomes de silicium établissent des liaisons chimiques avec des atomes de carbone. Ce sont les composés *organosiliciés.*

En 1936, le chimiste soviétique K. A. Andrianov a élaboré une méthode de synthèse des composés organosiliciés macromoléculaires qui constitua le fondement d'un procédé industriel de production de substances ayant des propriétés utiles.

Andrianov synthétisait des esters de substances dérivant de l'acide orthosilicique $Si(OH)_4$ où un ou plusieurs groupements hydroxyles étaient remplacés par des radicaux hydrocarbonés ; par exemple



L'hydrolyse de ces esters aurait dû conduire à la formation de composés de silicium contenant des groupements hydroxyles ; or ces composés se condensaient aussitôt formés en détachant une molécule d'eau ; on obtenait donc des substances polycondensées. Par exemple les substances qui apparaissent par hydrolyse d'un mélange de $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ et de $(CH_3)_3SiOCH_3$ peuvent se condenser conformément au schéma :



Lorsque le degré de condensation est relativement faible (les molécules renferment une dizaine d'atomes de silicium), on obtient des substances liquides utilisées comme lubrifiants. Ces substances liquides présentent une propriété remarquable — leur viscosité ne varie que fort peu dans une large gamme de température ; en outre, elles sont chimiquement stables. En comparaison des lubrifiants ordinaires constitués par des mélanges d'hydrocarbures saturés, ces substances résistent beaucoup mieux à l'action des hautes températures.

Lorsque le degré de condensation est plus élevé, on obtient des substances résineuses. Comme les liaisons Si—O sont solides, ces résines résistent bien à l'échauffement ; elles possèdent aussi de bonnes qualités d'isolants électriques et en tant que tels sont mises en œuvre lorsque la température de travail est trop élevée pour pouvoir utiliser des isolants ordinaires. A partir des résines organosiliciées on produit des matériaux du type caoutchouc, conservant leur élasticité dans une gamme de température comprise entre —60 et +200 °C et ne se décomposant pas même à 300 °C.

Les composés organosiliciés sont utilisés pour rendre hydrophobes le verre, le papier, les tissus, les matériaux de construction.

## Germanium, étain, plomb

**186. Le germanium.** Mendéléev avait prédit en 1871 l'existence de cet élément en se fondant sur la loi périodique. Il fut découvert en 1886 par le chimiste allemand C. A. Winkler (cf. § 18). Sa teneur totale dans l'écorce terrestre n'atteint que 0,0007 % (en masse).

Les minéraux ayant des teneurs appréciables en germanium sont très rares. Le germanium est généralement extrait des produits secondaires du traitement des minerais des métaux non ferreux, ainsi que des cendres de certains charbons.

A l'état de lingots le germanium a une couleur argentée et ressemble à un métal. A la température ordinaire l'air, l'eau, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué sont sans action sur lui. L'acide nitrique et l'acide sulfurique concentré l'oxydent en bioxyde $GeO_2$; cette oxydation est surtout notable à chaud:

$$Ge + 2H_2SO_4 = GeO_2\downarrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Le germanium réagit avec les alcalis en présence de peroxyde d'hydrogène en formant des sels de l'*acide germanique* — les germanates; par exemple

$$Ge + 2NaOH + 2H_2O_2 = NaGeO_3 + 3H_2O$$

Les composés de germanium (II) sont peu stables. Normalement il présente dans ses composés un degré d'oxydation égal à +4.

Le *bioxyde de germanium* $GeO_2$ se présente sous forme de cristaux de couleur blanche d'une densité égale à 4,703 g/cm$^3$. Il est assez soluble dans l'eau et ses solutions laissent passer le courant électrique. On prépare le $GeO_2$ par différents procédés, notamment en chauffant le germanium dans l'oxygène ou en l'oxydant par de l'acide nitrique concentré.

Le bioxyde de germanium est un composé amphotère dont les propriétés acides prédominent; par suite il se dissout aisément dans les alcalis en donnant des germanates.

Les *hydrures de germanium*. En soumettant le chlorure de germanium $GeCl_4$ à l'action d'un amalgame de sodium dans un courant d'hydrogène ou en décomposant par les acides un alliage germanium-magnésium, on obtient le tétrahydrure de germanium $GeH_4$. C'est un gaz incolore qui tout comme l'hydrure d'arsenic se décompose au chauffage en laissant un dépôt métallique sur les parois du récipient où s'effectue la réaction.

La préparation de l'hydrure de germanium le plus simple $GeH_4$ s'accompagne de la formation de petites quantités d'hydrures homologues supérieurs $Ge_2H_6$ et $Ge_3H_8$.

Le germanium est un semiconducteur et c'est ce qui détermine sa principale application. Pour pouvoir être utilisé pour la fabrication de dispositifs à semiconducteurs le germanium doit être soumis à une purification très poussée. Pour cela on le soumet à la fusion progressive par zones (cf. § 193). Pour conférer au germanium purifié es propriétés électriques requises on le dope par de très petites quantités d'impuretés choisies parmi les éléments des cinquième et troisième groupes du tableau périodique, par exemple arsenic, antimoine, aluminium et gallium. Les dispositifs à semiconducteurs en germanium (redresseurs, amplificateurs) sont largement utilisés en radiotechnique, pour la télévision, la radiodétection, les calculatrices électroniques. Le germanium sert aussi à réaliser des thermomètres à résistance.

Parmi les composés du germanium on utilise par exemple le bioxyde $GeO_2$ qui entre dans la composition de verres possédant

un grand indice de réfraction et un grand facteur de transmission dans l'infrarouge.

**187. L'étain.** L'étain n'est pas un élément largement répandu (l'écorce terrestre n'en contient que 0,04 %), mais il se laisse aisément extraire de ses minerais; aussi le connaît-on sous forme d'alliages avec le cuivre (bronze) depuis les temps les plus reculés. L'étain existe à l'état naturel sous forme de *cassitérite* $SnO_2$ qui, réduite par le charbon, donne l'étain.

A l'état libre l'étain est un métal mou, de couleur blanc argenté. Lorsqu'on plie une tige d'étain, on entend un bruit caractéristique déterminé par le frottement des cristallites les uns contre les autres. L'étain se laisse laminer en feuilles minces.

Outre l'*étain blanc*, qui est l'étain commun cristallisant dans le système tétragonal, il existe une autre variété d'étain — l'*étain gris* qui cristallise dans le système cubique et a une densité plus faible. L'étain blanc (métallique) est stable au-dessus de 14 °C et l'étain gris au-dessous de 14 °C. Si l'étain métallique se trouve à basse température, il se transforme en étain gris; et comme ce dernier a une densité notablement plus petite, il se désagrège en une poudre grise (peste de l'étain). Cette transformation s'effectue le plus rapidement à —30 °C et se trouve accélérée en présence de cristaux d'étain gris.

Les alliages d'étain avec l'antimoine et le cuivre sont utilisés pour la fabrication des paliers. Ces alliages (les babbits) ont des propriétés antifriction. Les alliages étain-plomb sont utilisés pour la brasure. L'étain entre comme élément d'addition dans certains alliages de cuivre.

A la température ordinaire, l'étain ne s'oxyde pas à l'air, mais si on le chauffe au-dessus de son point de fusion, il se transforme peu à peu en $SnO_2$.

L'eau est sans action sur l'étain. Les acides chlorhydrique et sulfurique dilués ne l'attaquent que très lentement, parce que la surtension nécessaire pour dégager l'hydrogène est très grande. Les solutions concentrées de ces acides, surtout à chaud, dissolvent l'étain. On obtient avec l'acide chlorhydrique le chlorure d'étain (II) et avec l'acide sulfurique le sulfate d'étain (IV):

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$$

L'étain réagit avec l'acide nitrique d'autant plus intensément que l'acide est plus concentré et que la température est plus élevée. Avec de l'acide dilué on obtient du nitrate d'étain (II) soluble

$$4Sn + 10HNO_3 = 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

tandis qu'avec l'acide nitrique concentré, on obtient des composés

d'étain (IV), surtout de l'acide β-*stannique* qui répond approximativement à la formule $H_2SnO_3$ et qui est insoluble:

$$Sn + 4HNO_3 = H_2SnO_3 \downarrow + 4NO_2 \uparrow + H_2O$$

Les solutions concentrées d'alcalis dissolvent également l'étain en donnant des *stannites* qui sont les sels de l'*acide stanneux* $H_2SnO_2$:

$$Sn + 2NaOH = Na_2SnO_2 + H_2 \uparrow$$

En solution, les stannites existent à l'état hydraté sous forme d'*hydroxystannites*, par exemple

$$Na_2SnO_2 + 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_4]$$

A l'air l'étain se couvre d'une mince couche d'oxyde qui le protège. Aussi dans des conditions moyennement corrosives, l'étain est un métal chimiquement stable. 40 % environ de l'étain produit sont consommés par l'étamage d'objets en fer devant se trouver en contact avec des produits alimentaires (boîtes de conserves). Cette utilisation découle de la stabilité chimique de l'étain, ainsi que de ce que le fer se laisse facilement étamer et que les produits de la corrosion de l'étain ne sont pas nocifs.

L'étain forme des composés stables où son degré d'oxydation est égal à +2 et à +4.

*Les composés d'étain* (II). L'*oxyde d'étain* (II) SnO est une poudre de couleur brune qui se forme par décomposition de l'hydroxyde d'étain (II) $Sn(OH)_2$ dans une atmosphère de bioxyde de carbone.

L'*hydroxyde d'étain* (II) $Sn(OH)_2$ s'obtient sous forme d'un dépôt blanc lorsqu'on fait agir des alcalis sur les sels d'étain (II):

$$Sn^{2+} + 2OH^- = Sn(OH)_2 \downarrow$$

L'hydroxyde d'étain (II) est un composé amphotère qui se dissout facilement aussi bien dans les acides que dans les alcalis en donnant dans le dernier cas des hydroxystannites:

$$Sn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_4]$$

Le *chlorure d'étain* (II) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ se présente sous forme de cristaux incolores. Lorsqu'on le chauffe ou qu'on le dissout dans une grande quantité d'eau, il s'hydrolyse partiellement en donnant un précipité de sel basique:

$$SnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons SnOHCl \downarrow + HCl$$

Le chlorure d'étain (II) est un réducteur. Il réduit le chlorure de fer (III) $FeCl_3$ à l'état de chlorure de fer (II) $FeCl_2$:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

Si on fait agir le chlorure d'étain (II) sur une solution de chlorure de mercure (II) $HgCl_2$, on voit apparaître un précipité blanc de

chlorure de mercure (I) (calomel) $Hg_2Cl_2$ :

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 \downarrow + SnCl_4$$

En présence d'un excès de chlorure d'étain la réduction devient complète et on obtient du mercure métallique :

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$$

*Les composés d'étain* (IV). Le *bioxyde d'étain* (*oxyde stannique*) $SnO_2$ existe à l'état naturel et peut être préparé par combustion du métal à l'air ou par son oxydation par l'acide nitrique suivie d'une calcination du produit obtenu. Le bioxyde d'étain est utilisé pour la fabrication de la glaçure blanche et des émaux.

Les hydroxydes d'étain (IV) sont désignés sous le nom d'acides stanniques ; on en connaît deux variétés, la variété $\alpha$ et la variété $\beta$.

L'*acide stannique* $\alpha$ $H_2SnO_3$ peut être préparé en faisant agir une solution aqueuse d'ammoniac sur une solution de chlorure d'étain (IV) :

$$SnCl_4 + 4NH_4OH = H_2SnO_3 \downarrow + 4NH_4Cl + H_2O$$

Le précipité blanc perd de l'eau au séchage et se transforme en bioxyde d'étain. On n'arrive donc pas à préparer des acides d'une composition déterminée. La formule de l'acide stannique $\alpha$ que nous venons d'indiquer n'est donc que la formule la plus simple qui soit. Il serait plus correct d'écrire $mSnO_2 \cdot nH_2O$.

L'acide stannique $\alpha$ se dissout facilement dans les alcalis en donnant des sels contenant l'anion complexe $[Sn(OH_6)]^{2-}$ appelés *hydroxystannates* :

$$H_2SnO_3 + 2NaOH + H_2O = Na_2[(Sn(OH)_6]$$

Les solutions d'hydroxystannate de sodium laissent déposer des cristaux dont la composition peut être décrite par la formule $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$. Ce sel est utilisé comme mordant dans l'industrie textile et dans la charge de la soie. Les tissus de soie traités avant teinture par une solution d'un composé d'étain peuvent comporter jusqu'à 50 % (en masse) d'étain.

L'acide stannique $\alpha$ se dissout aussi dans les acides en formant des sels d'étain (IV) ; par exemple

$$H_2SnO_3 + 4HCl \rightleftharpoons SnCl_4 + 3H_2O$$

En présence d'un excès d'acide chlorhydrique le chlorure d'étain (IV) s'associe deux molécules d'hydrogène chloré et forme un acide complexe, l'acide *hexachlorostannique* $H_2[SnCl_6]$. Le sel d'ammonium de cet acide $(NH_4)_2[SnCl_6]$ trouve les mêmes applications que l'hydroxystannate de sodium.

L'*acide stannique* $\beta$ s'obtient sous forme d'une poudre blanche lorsqu'on fait agir l'acide nitrique concentré sur l'étain (voir plus

haut). La composition de cet acide est aussi indéterminée que celle de l'acide α, mais à la différence de l'acide α, l'acide stannique β ne se dissout ni dans les acides, ni dans les solutions basiques. En le fondant avec des alcalis, on arrive à le faire passer en solution à l'état de stannates. L'acide α conservé au contact de la solution où il s'est déposé se transforme progressivement en acide β.

Le *chlorure d'étain* (IV) ou *chlorure stannique* $SnCl_4$ est un liquide qui bout à 112 °C et qui fume à l'air. Il est obtenu par action du chlore sec sur l'étain métallique ou le chlorure d'étain (II). Dans l'industrie on l'obtient en traitant par le chlore les déchets de fer-blanc (boîtes de conserves).

Le chlorure d'étain (IV) est soluble dans l'eau et, lorsqu'on provoque sa précipitation en solution aqueuse, on obtient différents hydrates cristallins tels que $SnCl_4 \cdot 5H_2O$.

En solution aqueuse, surtout si elle est diluée, le chlorure d'étain (IV) s'hydrolyse; le produit final de l'hydrolyse est l'acide stannique α:

$$SnCl_4 + 3H_2O \rightleftharpoons H_2SnO_3 + 4HCl$$

L'*hydrure d'étain* $SnH_4$ est un gaz incolore très toxique. Il se liquéfie à —52 °C; à la température ordinaire il se décompose lentement en ses constituants.

*Les sulfures d'étain.* Lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une solution de chlorure d'étain (II), on obtient un précipité brun de *sulfure d'étain* (II) SnS. Dans les mêmes conditions apparaît dans une solution de chlorure d'étain (IV) un précipité jaune de $SnS_2$ — le *bisulfure d'étain*. On peut préparer ce dernier composé en chauffant de la limaille d'étain avec du chlorure d'ammonium et du soufre. On obtient dans ce dernier cas des paillettes jaune d'or de $SnS_2$ qui sous le nom d'« or d'applique » est utilisé pour la dorure du bois.

Le bisulfure d'étain se dissout dans les solutions des sulfures des métaux alcalins et d'ammonium en donnant des sels solubles de l'acide *sulfostannique* $H_2SnS_3$:

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

L'acide sulfostannique n'a pas été isolé. Soumis à l'action d'un acide, ses sels, les *sulfostannates*, se décomposent en dégageant de l'hydrogène sulfuré et en redonnant le bisulfure d'étain:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2\downarrow + H_2S + 2NH_4Cl$$

Le sulfure d'étain (II) est insoluble dans les sulfures des métaux alcalins et d'ammonium, mais les polysulfures d'ammonium et des métaux alcalins le dissolvent en donnant des sulfostannates:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$$

**188. Le plomb.** L'écorce terrestre contient 0,0016 % (en masse) de plomb. Le minerai industriel le plus important est la *galène* PbS.

La première opération à laquelle on soumet le minerai est le grillage oxydant qui a pour objet de transformer le sulfure de plomb en oxyde:

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

L'oxyde de plomb (II) obtenu est alors porté à la fusion en présence de coke, ce qui fournit le plomb brut; le promb brut renfermant beaucoup d'impuretés métalliques doit être affiné.

Le plomb est un métal lourd de couleur blanc bleuâtre. Il est très mou et se laisse couper au couteau.

Le plomb trouve de nombreuses applications techniques. La majeure partie du plomb produit sert à la fabrication des gaines de câbles et des plaques d'accumulateurs. Dans les usines de fabrication de l'acide sulfurique le plomb est utilisé pour le garnissage des tours à acide, pour la construction des serpentins de refroidissement et d'autres pièces d'équipements. Il est utilisé pour la fabrication des munitions des armes à feu et du plomb de chasse. Il fait partie de nombreux alliages, par exemple des alliages pour paliers, des alliages typographiques et des alliages de brasure. Comme il absorbe intensément les rayons $\gamma$, on l'utilise pour la protection du personnel travaillant avec les substances radioactives.

Une certaine quantité de plomb est utilisée pour la fabrication du plomb tétraéthyle (cf. § 164).

Sous l'action de l'air le plomb se recouvre rapidement d'une mince couche protectrice d'oxyde de plomb qui le préserve d'une oxydation ultérieure. L'eau seule est sans action sur le plomb, mais en présence d'air le plomb se désagrège avec formation d'hydroxyde de plomb (II):

$$2Pb + O_2 + 2H_2O = 2Pb(OH)_2$$

Au contact d'une eau dure le plomb se recouvre d'une pellicule protectrice de sels insolubles (surtout de sulfate et de carbonate basique de plomb) qui le protègent de l'attaque par l'eau.

Les solutions diluées des acides chlorhydrique et sulfurique sont presque sans action sur le plomb. Cela tient à la grande surtension de dégagement de l'hydrogène sur une électrode de plomb, ainsi qu'aux faibles solubilités du chlorure et du sulfate de plomb recouvrant la surface du métal. Le plomb se dissout rapidement dans l'acide sulfurique concentré, surtout à chaud en formant le sulfate acide $Pb(HSO_4)_2$ qui est soluble.

Le plomb se dissout plus rapidement dans l'acide nitrique dilué que dans l'acide concentré, car la solubilité du produit de la corrosion, le nitrate de plomb, diminue à mesure qu'augmente la concentration de l'acide. Il se dissout assez bien dans l'acide acétique contenant de l'oxygène à l'état dissous.

Le plomb se dissout aussi dans les alcalis; la vitesse de dissolution n'y est pas grande à froid, mais augmente dans les solutions diluées chaudes. Les produits de la dissolution sont les *hydroxoplombites*, par exemple:

$$Pb + 4KOH + 2H_2O = \underset{\text{hydroxoplombite de potassium}}{K_4[Pb(OH)_6]} + H_2\uparrow$$

*Tous les composés de plomb solubles sont toxiques.*

Les degrés d'oxydation usuels du plomb sont +2 et +4. Ce sont les composés où le plomb a un degré d'oxydation égal à +2, qui sont les plus nombreux et les plus stables.

*Les composés de plomb* (II). L'*oxyde de plomb* (II) PbO, qui se forme lorsqu'on chauffe du plomb fondu à l'air, se présente sous forme d'une poudre jaune. Soumis à une calcination à 500 °C environ, il prend une teinte rouge-orangé et porte alors le nom de *litharge*. On utilise l'oxyde de plomb (II) pour le remplissage des alvéoles des plaques d'accumulateurs, pour la fabrication de certaines sortes de verre, ainsi que pour la préparation d'autres composés du plomb.

L'*hydroxyde de plomb* (II) $Pb(OH)_2$ s'obtient par action des alcalis sur les sels de plomb (II) solubles. Il présente des propriétés amphotères et se dissout dans les acides avec formation de sels de plomb (II) et dans les alcalis avec formation d'hydroxoplombites, par exemple

$$Pb(OH)_2 + 4NaOH = Na_4[Pb(OH)_6]$$

En fondant ensemble $Pb(OH)_2$ avec des alcalis secs, on obtient des sels portant le nom de *plombites*:

$$Pb(OH)_2 + 2NaOH = \underset{\text{plombite de sodium}}{Na_2PbO_2} + 2H_2O$$

Le *chlorure de plomb* (II) $PbCl_2$, préparé en faisant agir l'acide chlorhydrique ou des chlorures solubles sur les solutions de sels de plomb (II), apparaît sous forme d'un précipité blanc. Le chlorure de plomb est peu soluble dans l'eau froide, mais sa solubilité augmente notablement à mesure que la température s'élève.

L'*iodure de plomb* (II) $PbI_2$ précipite des solutions de sels de plomb (II) lorsqu'on y introduit des ions iodures; le précipité jaune qui se forme est pratiquement insoluble dans l'eau froide, mais se dissout dans l'eau chaude en donnant une solution incolore. Au refroidissement l'iodure de plomb se dépose sous forme de cristaux jaune d'or.

L'*acétate de plomb* (II) $Pb(CH_3COO)_2$ est un des rares sels de plomb fortement solubles. Il est largement utilisé et on l'appelle parfois *sucre de Saturne*. On l'utilise en teinturerie et pour la préparation d'autres composés de plomb.

Le *sulfate de plomb* (II) $PbSO_4$ forme un précipité blanc lorsqu'on ajoute à la solution d'un sel de plomb (II) de l'acide sulfurique ou des sulfates solubles. Il est presque insoluble dans les acides dilués

et dans l'eau, mais se dissout sans difficulté dans les solutions alcalines concentrées en formant des plombites. Il se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré en se transformant en sulfate acide $Pb(HSO_4)_2$.

Le *sulfure de plomb* (II) PbS forme un précipité noir lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur un sel de plomb (II). Un papier humecté d'une solution d'un sel de plomb (II) noircit à l'air si celui-ci renferme même une très faible quantité d'hydrogène sulfuré. Cette réaction est mise à profit pour déceler la présence de $H_2S$.

A la différence des sels d'étain (II) les propriétés réductrices des sels de plomb (II) ne sont pas marquées. Il faut mettre en œuvre des oxydants très énergiques pour transformer les composés de plomb (II) en composés de plomb (IV).

*Les composés de plomb* (IV). Le *bioxyde de plomb* $PbO_2$ est une poudre de couleur brun foncé qui s'obtient en faisant agir un oxydant énergique sur l'oxyde ou un sel de plomb (II). Tout comme le bioxyde d'étain, le bioxyde de plomb est un oxyde amphotère dont les propriétés acides sont dominantes. Les sels correspondant à l'acide plombique $H_2PbO_3$, non isolé à l'état libre, s'appellent les *plombates*. Si, par exemple, on fond ensemble le bioxyde de plomb et l'oxyde de calcium, on obtient le plombate de calcium $CaPbO_3$:

$$CaO + PbO_2 = CaPbO_3$$

La majorité des plombates sont insolubles dans l'eau. Les plombates de sodium et de potassium sont solubles dans l'eau et s'hydrolysent fortement en solution.

Les propriétés basiques du bioxyde de plomb se manifestent par la formation de sels de plomb (IV) fort instables. Lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de plomb, il se forme bien, tout au début, du *chlorure de plomb* (IV) $PbCl_4$, mais celui-ci perd aisément du chlore et se transforme en chlorure de plomb (II) $PbCl_2$:

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_4 + 2H_2O$$
$$PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2\uparrow$$

Tous les composés de plomb (IV) sont des oxydants énergiques. Le bioxyde de plomb $PbO_2$ est utilisé comme oxydant dans l'industrie chimique.

On connaît deux oxydes mixtes: $Pb_3O_4$ et $Pb_2O_3$. On peut les considérer comme des composés des oxydes de plomb (II) et (IV): $2PbO \cdot PbO_2 (Pb_3O_4)$ et $PbO \cdot PbO_2 (Pb_2O_3)$. Le *minium* $Pb_3O_4$ a une couleur rouge vif et sert à la fabrication d'une peinture anticorrosive.

**189. L'accumulateur au plomb.** Un accumulateur au plomb en état de fonctionnement est constitué par des plaques de plomb quadrillées dont les unes ont leurs alvéoles remplies de bioxyde de plomb

et les autres de plomb métallique spongieux. Ces plaques sont immergées dans une solution à 35-40 % de $H_2SO_4$. A cette concentration la conductivité électrique de la solution est maximale.

Lorsque l'accumulateur débite (régime de décharge), il est le siège d'une réaction d'oxydoréduction ; le plomb métallique s'oxyde :

$$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e^-,$$

et le bioxyde de plomb est réduit :

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$$

Les électrons libérés par les atomes de plomb lorsque le métal s'oxyde sont captés par les atomes de plomb du bioxyde lorsque celui-ci est réduit ; les électrons passent d'une électrode à l'autre par le circuit extérieur.

Il apparaît donc que dans l'accumulateur au plomb les électrodes en plomb métallique servent d'anodes et portent des charges négatives, tandis que les électrodes en $PbO_2$ servent de cathodes et portent des charges positives.

Lorsque l'accumulateur débite, le circuit intérieur (solution de $H_2SO_4$) est parcouru par des ions. Les ions $SO_4^{2-}$ se déplacent vers l'anode et les ions $H^+$ vers la cathode. Les sens de déplacement des ions sont fixés par le champ électrique qui s'établit lorsque se produisent les processus aux électrodes : à l'anode sont consommés des anions et à la cathode des cations. La solution reste toujours neutre.

Si on additionne les équations décrivant l'oxydation du plomb et la réduction de $PbO_2$, on obtient l'équation résultante du processus qui évolue dans un accumulateur en fonctionnement :

$$Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

La force électromotrice d'un accumulateur chargé est d'environ 2 V. A mesure que l'accumulateur se décharge, les matériaux de la cathode ($PbO_2$) et de l'anode (Pb) sont consommés. Il se produit également une consommation d'acide sulfurique. La tension aux bornes de l'accumulateur baisse. Lorsqu'elle atteint une valeur égale ou inférieure à une valeur limite fixée par les conditions d'exploitation. l'accumulateur doit être rechargé.

Pour recharger un accumulateur on le branche sur une source de courant extérieure (les pôles positifs branchés ensemble et les pôles négatifs ensemble). Le courant traverse l'accumulateur dans le sens inverse de celui du courant de décharge. Les processus électrochimiques aux électrodes sont de ce fait « inversés ». L'électrode de plomb est maintenant le siège d'un processus de réduction :

$$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$$

ce qui implique qu'elle joue le rôle de cathode. L'électrode en $PbO_2$ est le siège d'un processus d'oxydation

$$PbSO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$$

cette électrode est donc maintenant l'anode. Dans la solution les ions se déplacent dans des sens inverses à ceux qu'ils avaient dans le régime de décharge de l'accumulateur.

En additionnant ces deux dernières équations, nous obtenons l'équation globale de la charge :

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$$

On voit que c'est le processus inverse de celui qui se produit lorsque l'accumulateur débite ; la charge de l'accumulateur a pour fonction de reconstituer les substances qui déterminent son fonctionnement.

CHAPITRE XVI

# PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX ET DES ALLIAGES

Dans les chapitres précédents nous avons étudié les propriétés des éléments non métalliques et de quelques éléments manifestant des propriétés métalliques. Avant de passer à l'étude des autres éléments métalliques classés par groupes du tableau périodique, nous examinerons les propriétés générales des métaux ainsi que les méthodes générales de leur extraction des minerais.

**190. Propriétés physiques et chimiques des métaux. Structure électronique des métaux, des isolants et des semiconducteurs.** Tous les métaux présentent des propriétés communes. Parmi les propriétés physiques communes à tous les métaux nous citerons leurs grandes conductibilités électriques et thermiques et leur *plasticité* qui est l'aptitude à subir des déformations mécaniques sans rupture, à la température ordinaire ou à des températures élevées. La plasticité des métaux présente une très grande importance pratique, car elle permet de soumettre les métaux au forgeage, au laminage, au tréfilage et à l'emboutissage. Les métaux présentent un éclat dit métallique dû à leur aptitude à réfléchir la lumière et ils ne sont pas transparents *.

On indique dans le tableau 32 les valeurs de la résistivité électrique et de la conductibilité calorifique de plusieurs métaux. A titre de comparaison on indique les valeurs de ces caractéristiques pour deux substances non métalliques.

Au point de vue chimique tous les métaux cèdent assez facilement leurs électrons de valence et sont donc aptes à former des ions positifs et à ne présenter dans leurs composés que des degrés d'oxydation positifs. De nombreux métaux tels que le fer, le chrome, le manganèse possèdent dans différents composés des degrés d'oxydation différents mais toujours positifs. A l'état libre les métaux se comportent donc en réducteurs. Les métaux ont des pouvoirs réducteurs différents. Dans le cas de réactions s'effectuant en solution aqueuse, le pouvoir réducteur d'un métal est déterminé par sa posi-

* A l'état finement divisé, les métaux ont une couleur noire et ne réfléchissent pas la lumière.

*Tableau 32*

**Résistivité électrique ρ et coefficient de conductibilité thermique λ de plusieurs corps simples à 20 °C**

| Substance | ρ, ohm·cm | λ, J/(cm·s·K) |
|---|---|---|
| Aluminium | $2,66 \cdot 10^{-6}$ | 2,26 |
| Fer | $9,71 \cdot 10^{-6}$ | 0,732 |
| Cuivre | $1,61 \cdot 10^{-6}$ | 3,85 |
| Nickel | $6,84 \cdot 10^{-6}$ | 0,586 |
| Argent | $1,59 \cdot 10^{-6}$ | 4,586 |
| Plomb | $20,6 \cdot 10^{-6}$ | 0,347 |
| Soufre | $\sim 10^{23}$ | 0,0025 |
| Iode | $\sim 10^{15}$ | ..... |

tion dans la série des potentiels d'électrode et par la concentration (l'activité) de ses ions dans la solution.

La cause de l'existence des propriétés physiques et chimiques communes à tous les métaux réside, d'une part, dans la similitude de leurs structures atomiques et, d'autre part, dans la nature des réseaux cristallins des métaux.

Les métaux se distinguent des non-métaux par ce que leurs atomes ont des dimensions plus grandes (cf. § 32). Les électrons périphériques des atomes métalliques se trouvent à grande distance du noyau et n'y sont attachés qu'assez faiblement, ce qui se reflète dans les faibles valeurs de leurs potentiels d'ionisation (voir § 33, tableaux 4 et 5). Leur affinité électronique est voisine de zéro ; c'est pour cette raison que les atomes des métaux cèdent facilement leurs électrons de valence et se comportent comme des réducteurs et, ne pouvant pas s'attacher en général des électrons, les métaux ne manifestent pas de propriétés oxydantes.

Examinons maintenant les particularités de la structure des métaux à l'état cristallin. Nous avons indiqué que les métaux présentent une grande conductibilité électrique, le courant étant transporté par des électrons. Cela implique qu'il existe dans les métaux des électrons « libres » susceptibles de se déplacer dans le réseau cristallin sous l'action de champs électriques faibles. D'autre part, les substances non métalliques sont à l'état cristallin des isolants et ne contiennent donc pas d'électrons libres. Les causes de ce comportement différent peuvent être expliquées par la méthode des orbitales moléculaires.

Nous avons montré au § 45 que lors de l'interaction de deux atomes de même espèce, à la place des deux orbitales atomiques équivalentes apparaissent deux orbitales moléculaires correspondant à des nivaux d'énergie différents (fig. 46). Si l'interaction concerne trois atomes identiques dont les orbitales de valence se recouvrent mutuel-

lement de façon notable, on voit apparaître non pas deux, mais trois orbitales moléculaires communes aux trois atomes (orbitales *délocalisées*) qui correspondent à trois niveaux d'énergie distincts. En augmentant progressivement le nombre d'atomes entrant en interaction, chaque fois qu'on fait intervenir un nouvel atome on introduit un nouvel état d'énergie et on intensifie la délocalisation des orbitales moléculaires (on étend leur zone d'action à de nouveaux atomes). Le nombre total de niveaux d'énergie est toujours égal au nombre d'atomes interagissants. Le schéma de ce processus est représenté sur la figure 136.

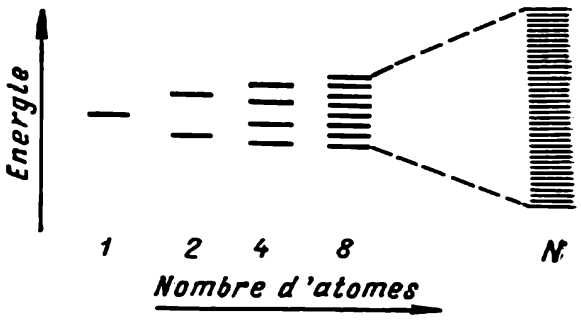



Fig. 136. Schéma illustrant la multiplication des niveaux d'énergie lorsque le nombre d'atomes augmente.

Ce schéma montre qu'à mesure qu'augmente le nombre d'atomes, augmente le nombre d'états d'énergie permis et simultanément l'intervalle les séparant diminue. Tant que le nombre d'atomes est petit, on doit dépenser une énergie relativement grande pour faire passer un électron occupant un niveau d'énergie donné sur un niveau voisin d'énergie plus grand. Mais lorsque le nombre $N$ d'atomes devient grand (dans un cristal macroscopique $N$ est de l'ordre du nombre d'Avogadro), la séparation des niveaux voisins devient tellement petite qu'ils forment une *bande énergétique* pratiquement continue, de sorte que pour faire passer un électron d'un niveau donné au niveau suivant il faut dépenser une énergie négligeable. Dans le cas où le niveau supérieur est vacant, l'électron occupant le niveau adjacent inférieur se comporte comme s'il était libre; en effet, comme les orbitales sont délocalisées, il peut se déplacer à l'intérieur du cristal au prix de dépenses d'énergie indéfiniment faibles.

L'occupation par des électrons des orbitales moléculaires constituant la bande d'énergie s'effectue dans l'ordre des énergies croissantes. Conformément au principe de Pauli, chaque orbitale moléculaire ne peut être occupée que par deux électrons.

Dans les cristaux des métaux alcalins, du potassium par exemple, les orbitales atomiques des couches électroniques internes ne se recouvrent pratiquement pas. On peut admettre alors que la bande d'énergie continue n'est constituée que par les orbitales des électrons périphériques et que seuls ces électrons peuvent l'occuper. Dans un cristal comportant $N$ atomes les orbitales atomiques $s$ initiales de la couche périphérique donnent naissance à une bande énergétique comportant $N$ niveaux. Dans cette bande viennent se répartir $N$ électrons $s$ des atomes du métal alcalin qui occupent $N/2$ niveaux

(deux électrons par niveau d'énergie). L'ensemble de ces niveaux énergétiques occupés par les électrons de valence constitue ce que l'on appelle la *bande de valence*. Dans le cas considéré, la bande de valence ne s'étend que sur la moitié des niveaux d'énergie disponibles. Les niveaux qui restent vacants constituent la *bande de conduction* (fig. 137). A proximité immédiate des niveaux supérieurs occupés par des électrons, on trouve dans la bande de conduction des niveaux vacants que peuvent venir occuper les électrons lorsqu'un champ

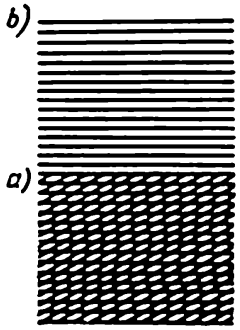



Fig. 137. Schéma d'occupation des niveaux d'énergie par les électrons dans un cristal d'un métal alcalin:
*a* — niveaux occupés (bande de valence); *b* — niveaux vacants (bande de conduction).

électrique agit sur eux. Ce sont ces transitions d'électrons entre les niveaux qui déterminent le transport du courant par les électrons, déterminent donc la conductibilité électrique du métal.

Dans les cristaux des métaux du sous-groupe principal du leuxième groupe (du calcium, par exemple) les orbitales atomiques *s* initiales de la couche périphérique forment également une bande comportant $N$ niveaux d'énergie. Mais comme chaque atome dispose de deux électrons *s* dans sa couche de valence, cette bande doit être occupée par $2N$ électrons, ce qui signifierait que tous les niveaux disponibles seraient occupés. On doit cependant tenir compte de ce que le recouvrement mutuel des orbitales concerne non seulement les électrons *s* mais aussi les électrons *p* de la couche externe. Les orbitales *p* forment elles aussi une bande d'énergie continue qui n'est pas occupée par des électrons. Les bandes formées par les orbitales *s* et *p* se recouvrent mutuellement (fig. 138), ce qui fait que la bande de conduction comportant des niveaux d'énergie vacants fait immédiatement suite à la bande de valence. Ces cristaux doivent donc présenter une grande conductibilité électrique.

Sur les figures 137 et 138 on a représenté une frontière nette entre les bandes de valence et de conduction. En réalité, cette frontière est diffuse, car sous l'action de l'agitation thermique les électrons occupant les niveaux supérieurs de la bande de valence peuvent venir occuper les niveaux inférieurs de la bande de conduction. L'aptitude de ces électrons à se déplacer librement dans le cristal et à transporter l'énergie d'une région du cristal (chaude) à une autre (froide) détermine la grande conductibilité thermique des métaux. C'est pour cette raison que les valeurs des conductibilités électriques et ther-

miques des métaux sont intercorrélées. Par exemple, l'argent et le cuivre qui ont la plus grande conductibilité électrique présentent également la plus grande conductibilité thermique (voir tableau 32).

Lorsque la température augmente, les oscillations des atomes du métal autour de leurs positions d'équilibre s'intensifient et rendent plus difficile le déplacement des électrons. La résistance électrique des métaux augmente donc à mesure que la température du cristal s'élève.

Ce modèle de la structure électronique des métaux à l'état cristallin montre que les électrons de valence assurant les liaisons chimiques entre les atomes appartiennent à tous les atomes de cristal

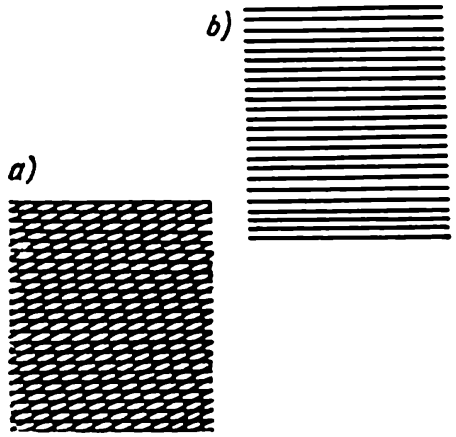



Fig. 138. Schéma d'occupation des niveaux d'énergie par les électrons dans un cristal d'un métal du sous-groupe principal du groupe II :
*a* — bande de valence formée par les orbitales périphériques *s* des atomes individuels ; *b* — bande de conduction formée par les orbitales périphériques *p* des atomes individuels.

et non pas à certains seulement. De plus les électrons de valence peuvent se déplacer librement dans tout le volume du cristal. La liaison chimique de ce type porte le nom de *liaison métallique* ; l'ensemble des électrons « libres » constitue ce qu'il est convenu d'appeler le *gaz électronique*. La liaison métallique se manifeste dans les métaux, les alliages et les composés intermétalliques (voir § 195).

La plasticité des métaux résulte également du caractère spécifique de la liaison métallique. Lorsqu'un métal est soumis à une contrainte mécanique, différentes couches du réseau cristallin se déplacent les unes par rapport aux autres. Dans le cas de cristaux ayant une structure atomique, ces déplacements mutuels entraînent la rupture des liaisons covalentes entre les atomes appartenant à des couches différentes du cristal ; de ce fait le cristal se fracture. Dans le cas de cristaux ioniques, le déplacement relatif des couches conduit inexorablement à une situation où des ions de même signe se trouvent l'un en face de l'autre. Les forces de répulsion électrostatique qui apparaissent alors entraînent la rupture du cristal. Dans le cas d'un cristal métallique le déplacement relatif des couches ne donne lieu qu'à une redistribution du gaz électronique assurant les liaisons entre les atomes du métal sans qu'elles se rompent ; de ce fait le métal se déforme sans rupture.

A la différence des métaux, les cristaux des corps simples d'éléments non métalliques n'ont pas de conductibilité électronique notable (voir tableau 32); ce sont des isolants (diélectriques). Bien que dans ce cas également des bandes d'énergie continues peuvent apparaître, les bandes de conduction et de valence sont séparées par un grand intervalle énergétique $\Delta E$ portant le nom de *bande interdite* (fig. 139, *isolant*). L'énergie d'agitation thermique ou un champ électrique faible ne suffisent plus pour faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction à travers cet intervalle

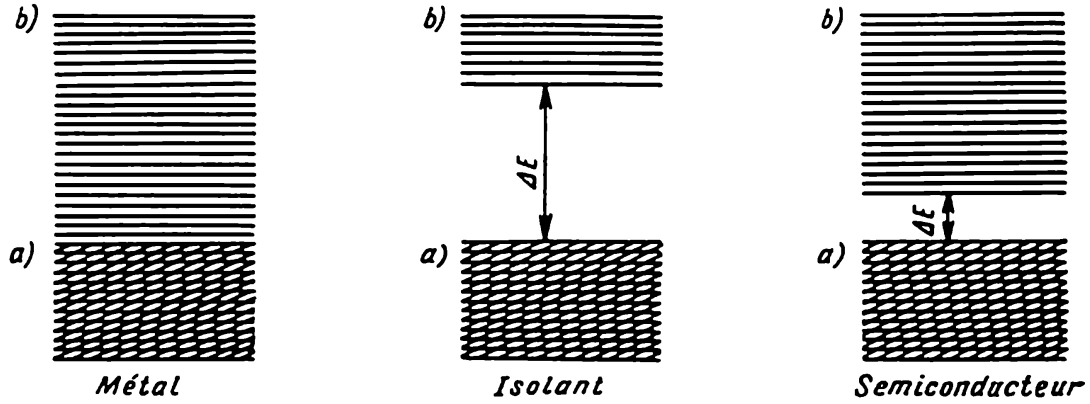



Fig. 139. Schéma montrant les positions relatives des bandes d'énergie dans un métal, dans un diélectrique et dans un semiconducteur:
*a* — bande de valence; *b* — bande de conduction.

énergétique. Par suite, dans un cristal isolant, les électrons ne peuvent se déplacer librement à travers le cristal et ne peuvent donc assurer le transport d'un courant électrique.

Les *semiconducteurs* possèdent des propriétés qui les distinguent aussi bien des métaux que des isolants. Aux basses températures ils ont une grande résistance électrique et ils manifestent alors des propriétés d'isolants. Mais lorsqu'on élève leur température et qu'on les éclaire avec une lumière de longueur d'onde convenable, la conductibilité électrique des semiconducteurs augmente considérablement et peut même atteindre des valeurs comparables à celles des métaux.

La variation des propriétés électriques des semiconducteurs avec la température ou l'éclairement trouve son explication dans la structure électronique de leurs cristaux. Tout comme dans le cas des corps isolants, la bande de valence est séparée de la bande de conduction par une bande d'énergies interdites (voir fig. 139, *semiconducteur*). Mais dans le cas des semiconducteurs la largeur de la bande interdite $\Delta E$ est relativement petite. Par suite, sous l'action des quanta de lumière ou d'une élévation de température, les électrons occupant les niveaux supérieurs de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction et assurer le transport d'un courant électrique. Lorsque la température ou l'éclairement augmentent, le

nombre d'électrons passant dans la bande de conduction augmente, ce qui a pour effet d'augmenter la conductibilité électrique du semiconducteur.

Lorsque des électrons quittent la bande de valence pour aller occuper des niveaux vacants dans la bande de conduction, ils laissent derrière soi des niveaux énergétiques non entièrement occupés ou vacants; ces niveaux vacants de la bande de valence portent le nom de « trous ». En présence d'un champ électrique ces « trous » se comportent comme le feraient des charges électriques positives. Aussi dans les semiconducteurs le transport de courant peut être assumé aussi bien par les électrons de la bande de conduction (conductibilité de type *n* — négative) que par les trous de la bande de valence (conductibilité de type *p* — positive).

**191. Structure cristalline des métaux.** On peut étudier la structure des cristaux métalliques par différentes méthodes que l'on peut subdiviser en deux groupes principaux. Dans le premier groupe

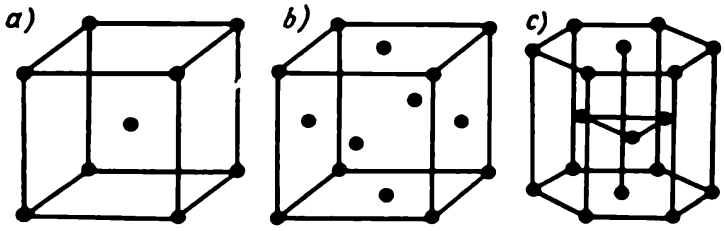



Fig. 140. Principaux types des réseaux cristallins des métaux:
*a* — cubique centré; *b* — cubique à faces centrées; *c* — hexagonal.

on classe toutes les méthodes permettant de révéler la structure interne, intime des cristaux, et dans le second celles qui sont consacrées à l'étude de leurs formes extérieures.

L'étude de la structure interne des cristaux s'effectue principalement par les méthodes d'analyse aux rayons X (voir § 50). Les résultats d'étude aux rayons X ont permis d'établir pour tous les métaux la nature et les paramètres de leurs réseaux cristallins.

Les métaux peuvent avoir différents types de réseaux cristallins, mais la majorité des métaux forment des cristaux dont les réseaux cristallins appartiennent aux trois types suivants: réseau cubique centré (Li, Na, K, V, Cr, Fe*, Pb, W, etc.), réseau cubique à faces centrées (Al, Ca, Fe**, Ni, Cu, Ag, Au, etc.), réseau hexagonal (Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn, etc.). On a représenté sur la figure 140 les mailles élémentaires de ces trois types de réseaux (cf. § 50).

Les méthodes de la *métallographie* permettent de déterminer les dimensions, les formes et les dispositions relatives des cristallites dans les métaux cristallins. On arrive à une estimation satisfaisante de la structure métallographique d'un lingot métallique par l'étude

* Aux températures jusqu'à 911 et de 1392 °C jusqu'à la fusion.
** Aux températures de 911 à 1392 °C.

d'une section polie. On découpe dans le lingot une éprouvette dont l'une des faces est polie, puis attaquée par un réactif chimique spécial. L'attaque chimique révèle la structure du métal lorsqu'on l'examine ou le photographie à l'aide d'un *microscope métallographique*.

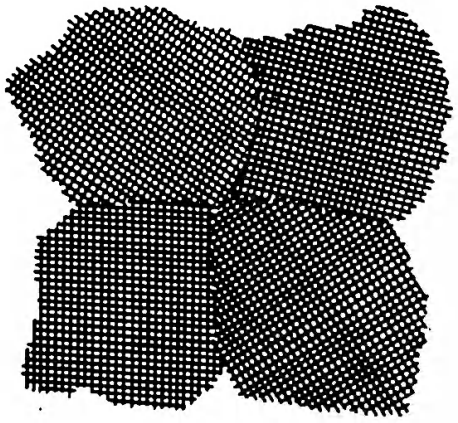


Fig. 141. Représentation schématique des orientations relatives du réseau cristallin dans un corps polycristallin.

Les dimensions des cristallites sont généralement petites et toute pièce métallique en comporte un grand nombre. Cette structure est dite *polycristalline*. Lorsqu'on refroidit un métal fondu, il commence à cristalliser en de nombreux points et les cristaux en croissance, se gênant mutuellement, ne peuvent prendre des formes régulières. Les cristallites des corps polycristallins ont des formes irrégulières, se distinguant nettement de celles des cristaux bien formés; c'est pour cela qu'on les appelle *cristallites* ou *grains*. Les cristallites d'un corps polycristallin ont des orientations cristallographiques les plus diverses (fig. 141).

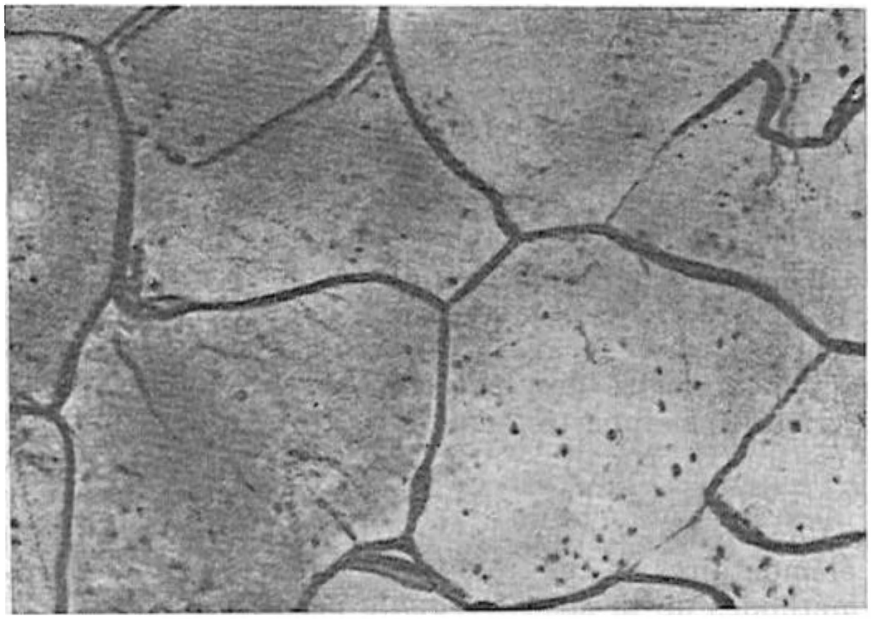


Fig. 142. Microstructure d'un métal (grossissement égal à 100).

Lorsqu'on attaque par un réactif approprié une section plane d'une éprouvette métallique, les frontières entre les grains sont attaquées plus profondément et les grains sont ainsi délimités par des

creux ; la lumière incidente est diffusée et dans le champ de vision du microscope les creux apparaissent comme des lignes foncées, les corps des grains restant clairs (fig. 142).

Il existe des procédés technologiques spéciaux permettant d'obtenir des lingots métalliques constitués d'un seul cristal ; on dit alors que le lingot est un *monocristal*. On prépare des monocristaux de métaux et de corps non métalliques en vue de recherches et d'applications techniques spéciales (semiconducteurs, lasers, etc.).

La structure interne des cristallites métalliques n'est pas absolument régulière. Tous les cristaux réels, y compris les cristaux métalliques, comportent des défauts de structure. Nombreuses sont les propriétés des métaux qui dépendent de la nature et du nombre des défauts de structure. Aussi les processus de diffusion sont largement dépendants de la présence de lacunes. Les processus de diffusion sont mis en œuvre, par exemple, lorsqu'on cherche à saturer à chaud une couche superficielle du métal d'éléments différents afin de conférer à la surface du métal une dureté accrue ou pour le protéger contre la corrosion. Les atomes étrangers pénètrent dans la masse du métal en empruntant les sites vacants (les lacunes) qu'ils trouvent sur leur chemin. A mesure que la température croît, le nombre de lacunes augmente et le processus de diffusion s'accélère.

Certaines propriétés mécaniques des métaux dépendent du nombre de dislocations et de leur aptitude à se déplacer au sein du métal. Ainsi, par exemple, la grande plasticité des métaux est due au déplacement des dislocations.

La figure 143 donne une représentation schématique du glissement plastique dans un cristal métallique. Lorsqu'on applique une contrainte mécanique $P$, elle provoque tout d'abord un petit déplacement des atomes des rangées verticales *1*, *2*, *3* (fig. 143, *a*). Si la force appliquée $P$ augmente, les atomes se déplacent plus loin et la rangée d'atomes *1* (atomes se trouvant au-dessus du plan de glissement $AA$) dépasse la position neutre entre *1'* et *2'*. La rangée *2* devient alors un plan réticulaire excédentaire, ce qui conduit à l'apparition d'une dislocation coin (fig. 143, *b*) que nous avons déjà définie (voir fig. 63). Du fait de l'apparition de cette dislocation, le réseau se trouve déformé de part et d'autre du plan de glissement. Si on applique maintenant une contrainte $P$ faible, les rangées verticales d'atomes se trouvant au-dessus du plan de glissement se déplacent grâce à la migration de la dislocation vers les rangées *3*, *4*, etc.

A un certain moment, la position de la dislocation sera celle représentée sur la figure 143, *c*. Si nous poursuivons l'expérience, la dislocation atteint la surface du cristal et disparaît (fig. 143, *d*).

Nous voyons ainsi que dans un métal réel le glissement plastique s'effectue non pas par le déplacement simultané de tout un plan atomique, ce qui aurait exigé une grande dépense d'énergie, mais grâce à la migration de la dislocation le long du plan de glissement.

Les cristaux métalliques dénués de dislocations présentent une très grande résistance à la rupture. De tels cristaux filiformes, portant le nom de « whiskers », peuvent être obtenus dans des conditions de croissance spéciales. Leur résistance à la rupture est beaucoup plus grande que celle des échantillons du même métal et diffère peu de la valeur théorique calculée pour un cristal parfait.

D'autre part, si on introduit dans un métal un très grand nombre de dislocations différemment orientées, on augmente également sa résistance à la rupture. La raison en est que dans ces conditions la structure du cristal est tellement perturbée que le déplacement des dislocations devient difficile. Cela explique la nature de l'effet d'*écrouissage*, le durcissement d'un métal résultant d'une déformation plastique. Lorsqu'on chauffe un métal qui avait été fortement

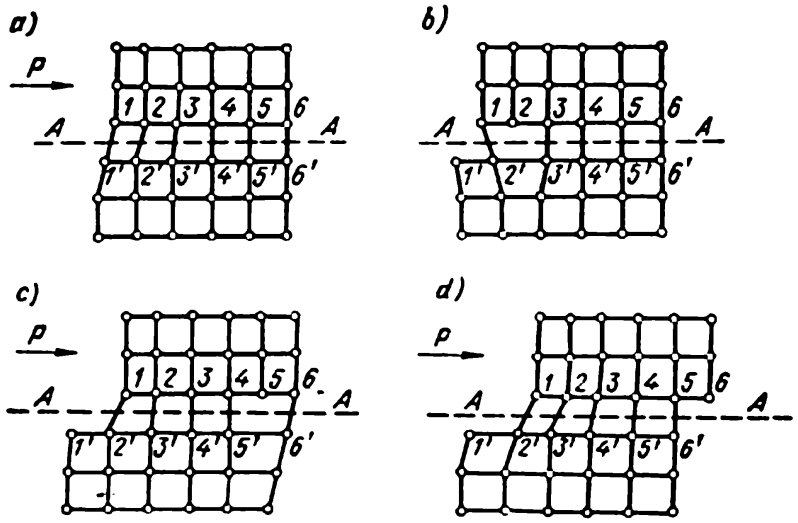



Fig. 143. Schéma du glissement plastique montrant l'apparition d'une dislocation coin.

déformé, les déformations de sa structure dues aux glissements se guérissent et le métal reprend une structure plus stable; simultanément sa plasticité augmente, tandis que sa dureté et sa résistance mécanique diminuent.

**192. Procédés d'extraction des métaux de leurs minerais.** La grande majorité des métaux se trouvent dans la nature à l'état de composés avec d'autres éléments. Un petit nombre seulement de métaux existent à l'état libre; c'est l'état natif des métaux. L'or et le platine existent dans la nature seulement à l'état natif, tandis que l'argent et le cuivre peuvent exister à l'état natif et à l'état de composés. On trouve parfois à l'état natif du mercure et certains autres métaux.

L'extraction de l'or et du platine s'effectue soit par des procédés de séparation mécanique de leur gangue, par exemple par un courant d'eau, soit par dissolution à l'aide de réactifs chimiques, suivie de l'extraction du métal des solutions obtenues. Tous les autres métaux sont extraits de leurs minerais par des traitements chimiques appropriés.

Les minéraux et les roches renfermant des composés métalliques en quantités justifiant leur exploitation industrielle portent le nom de *minerais*. Les minerais les plus importants renferment des oxydes, des sulfures et des carbonates métalliques. L'extraction des métaux de leurs minerais est du ressort de la *métallurgie* qui est

l'une des plus anciennes branches de la chimie. Les processus métallurgiques effectués à haute température sont désignés sous le nom de *processus pyrométallurgiques*, par exemple les processus de préparation de la fonte et de l'acier.

Le procédé le plus important d'extraction des métaux à partir des minerais consiste en une réduction de leurs oxydes par le charbon ou l'oxyde de carbone CO. Si, par exemple, on mélange le minerai $Cu_2O$ avec du charbon et que l'on porte ce mélange à haute température, le charbon, en réduisant le cuivre, se transforme en oxyde de carbone (II) et le cuivre apparaît à l'état liquide:

$$Cu_2O + C = 2Cu + CO\uparrow$$

La fonte s'obtient par réduction des minerais de fer par l'oxyde de carbone.

Dans le cas de minerais sulfurés, on commence à transformer les sulfures en oxydes par cuisson oxydante dans des fours spéciaux, puis on réduit les oxydes obtenus par le charbon, par exemple

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

$$ZnO + C = Zn + CO$$

En plus des procédés pyrométallurgiques on utilise aussi les procédés *hydrométallurgiques* de préparation des métaux. Pour extraire les métaux des minerais par ces procédés on les fait d'abord passer en solution à l'état de composés, par action de réactifs chimiques appropriés, puis on extrait les métaux de ces solutions aqueuses. C'est ainsi que l'on extrait, par exemple, l'or (voir § 202).

Le plus souvent les minerais sont constitués de plusieurs minéraux. Le minéral qui renferme le métal à extraire est désigné sous le nom de *minéral métallique* et tout le reste sous le nom de *gangue* (*roche stérile* ou *déblai*). Le plus souvent la gangue est constituée de sable, d'argile, de calcaire qui sont peu fusibles. Pour faciliter l'élaboration du métal on ajoute au minerai des substances spéciales appelées *flux*. Les flux ont pour fonction de former avec la substance constituant la gangue des composés à bas points de fusion dénommés *laitiers* qui nagent sur le métal en fusion et qu'il est facile d'éliminer. Si la gangue est composée de calcaire, on utilise comme flux le sable. Inversement, si la gangue est à base de sable, le flux sera en calcaire. Dans les deux cas le laitier est constitué par le silicate de calcium (le sable est pour l'essentiel du bioxyde de silicium).

Dans certains minerais la quantité de gangue est tellement importante que l'élaboration du métal n'est pas rentable. On procède alors à un *enrichissement* du minerai consistant à éliminer une partie de la gangue par différents procédés. Les procédés les plus courants sont la flottation et les procédés de concentration gravimétrique et magnétique.

Le *procédé de flottation* est fondé sur la différence de la tension superficielle de l'eau sur les différents constituants du minerai. Le minerai finement broyé est traité par de l'eau additionnée d'un réactif renforçant les différences des tensions superficielles sur le minéral métallique et les constituants de la gangue. On insuffle de l'air dans cette suspension aqueuse; les bulles d'air adhèrent aux particules de moindre tension superficielle et ces particules sont entraînées vers la surface, assurant ainsi la séparation de la gangue et du minéral utile.

L'*enrichissement par gravimétrie* est fondé sur les différences de densité des constituants, ce qui détermine des vitesses de sédimentation différentes.

Le procédé d'*enrichissement magnétique* fait appel aux différences des propriétés magnétiques des constituants du minerai.

On ne peut extraire n'importe quel métal par réduction de l'oxyde par le charbon ou l'oxyde de carbone (II). Calculons, par exemple, la valeur standard de l'énergie de Gibbs de la réaction de réduction du chrome:

$$Cr_2O_3 + 3CO = 2Cr + 3CO_2$$

Le tableau 8 (t. I) nous fournit les valeurs suivantes: $\Delta G^\circ_{form\ Cr_2O_3} = -1059{,}0$ kJ/mole, $\Delta G^\circ_{form\ CO_2} = -394{,}4$ kJ/mole, $\Delta G^\circ_{form\ CO} = -137{,}1$ kJ/mole; on en tire $\Delta G^\circ = 3\,(-394{,}4) - [-1059{,}0 + 3\,(-137{,}1)] = +267{,}1$ kJ. La valeur de l'énergie de Gibbs de la réaction étant positive, on en conclut qu'à 25 °C et pour des valeurs standards des concentrations des substances réagissantes, la réaction n'évolue pas dans le sens désiré. La grande valeur positive de $\Delta G^\circ$ témoigne de ce que la réaction n'évoluera pas dans le sens de la réduction du métal non seulement dans les conditions standards, mais même à des températures et des concentrations très différentes des valeurs standards.

Pour élaborer des métaux ne pouvant être réduits ni par le charbon ni par l'oxyde de carbone (II), on fait appel à des réducteurs plus énergiques tels que l'hydrogène, le magnésium, l'aluminium, le silicium. Le procédé de réduction des oxydes par les métaux porte le nom de *métallothermie*. Dans le cas où on utilise pour ce faire l'aluminium, le procédé porte le nom d'*aluminothermie*. Les métaux tels que le chrome et le manganèse sont élaborés surtout par aluminothermie ou en utilisant comme réducteur le silicium. Le calcul de $\Delta G^\circ$ de la réaction

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

montre que $\Delta G^\circ$ est négatif (—523 kJ); cela signifie que la réduction par l'aluminium se produit spontanément.

Enfin l'élaboration des métaux dont les oxydes sont très stables (aluminium, magnésium, etc.) s'effectue par électrolyse (cf. § 103).

**193. Préparation de métaux de haute pureté.** Au cours de ces dernières décennies le développement de nouvelles branches techniques posa le problème de la préparation de métaux de très haute pureté. Ainsi, par exemple, pour assurer la fiabilité de fonctionnement d'un réacteur nucléaire, il faut que la teneur des matériaux fissibles en impuretés « dangereuses » (bore, cadmium, etc.) ne dépasse pas quelques millionnièmes de pour cent. Le zirconium pur est un des meilleurs matériaux de construction pour les réacteurs atomiques, à condition qu'il ne renferme pas de hafnium, même en très petite quantité. Le germanium semiconducteur ne doit pas renfermer plus d'un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine pour 10 millions d'atomes de germanium. Les alliages réfractaires utilisés dans la construction des fusées ne doivent pas renfermer, même à l'état de traces, du plomb et du soufre.

Pour satisfaire à ces nouvelles exigences de l'industrie de nouveaux procédés d'affinage des matériaux ont été élaborés. Nous décrivons ci-dessous les principes des procédés les plus importants.

*Distillation sous vide.* Ce procédé d'affinage est fondé sur la différence de volatilité du métal à purifier et des impuretés qu'il contient. Le métal à purifier est placé dans un récipient spécialement conçu pour pouvoir être mis en communication avec une pompe à vide; après évacuation préalable, la partie inférieure du récipient est portée à température convenable pour assurer la vaporisation. Lors de la distillation, sur les parties froides du récipient viennent se condenser ou bien les impuretés * (celles qui sont plus volatiles que le métal à purifier) ou bien le métal (si les impuretés sont moins volatiles). Le processus de fractionnement s'effectue sous vide afin d'éviter l'oxydation de la surface du métal fondu, car la couche d'oxyde ralentit l'évaporation.

La *fusion en zones* consiste à faire passer à petite vitesse un lingot du métal à purifier à travers un four annulaire de faible longueur. La partie du lingot se trouvant à un moment donné à l'intérieur de ce four est à l'état liquide (c'est la zone fondue). Le lingot se déplaçant, la zone liquide se déplace le long du lingot.

L'affinage par zones s'applique aux métaux ayant subi une purification préalable et dont la teneur en impuretés est suffisamment faible pour qu'elles forment avec le métal à purifier une solution solide homogène. Lorsque le lingot traverse le four, la couche de métal liquide sortant du four se solidifie et une nouvelle portion de métal solide fond en y pénétrant. La composition de la couche de métal qui se solidifie et qui est en équilibre avec la zone de métal liquide est différente de la composition de celle-ci (cf. p. 209). Certaines impuretés tendent à s'accumuler dans la zone fondue et se

* Plus exactement sur les parties froides se dépose une couche de métal traité enrichi en impuretés.

déplacent avec elle d'une extrémité du lingot à l'autre, tandis que d'autres impuretés tendent à s'accumuler dans le métal cristallisant à partir du liquide; ces dernières impuretés sont donc éliminées de la zone fondue et lorsqu'on répète maintes fois le passage de la zone fondue, elles se concentrent dans la partie initiale du lingot (extrémité du lingot où on forme initialement la zone fondue à chaque passage). Les deux types d'impuretés se concentrent ainsi aux extrémités du lingot dont la partie centrale est constituée par le métal purifié.

La fusion en zones est utilisée pour l'affinage des métaux et des substances diverses.

**Décomposition thermique de composés métalliques volatils.** Le *procédé carbonyle* est utilisé pour la préparation de fer et de nickel de haute pureté. Le nickel à purifier est d'abord chauffé dans l'atmosphère d'oxyde de carbone (II) sous une pression de 20 MPa environ. Le nickel réagit avec l'oxyde de carbone en formant le tétracarbonyle de nickel $Ni(CO)_4$ qui est volatil (température d'ébullition 42 °C). Comme les impuretés qui se trouvent dans le nickel initial ne réagissent pas avec l'oxyde de carbone, par séparation de $Ni(CO)_4$ formé et sa décomposition à une température plus haute, on obtient du nickel pur.

Pour l'affinage du fer on procède de la même façon, c'est-à-dire que l'on forme d'abord du pentacarbonyle de fer $Fe(CO)_5$ (temp. d'ébull. 105 °C), qui est ensuite décomposé en donnant du fer pur.

Le *procédé d'ioduration* est mis en œuvre pour la préparation du titane, du zirconium et de certains autres métaux à l'état de grande pureté. Nous illustrerons le procédé d'ioduration par le procédé de préparation de titane de haute pureté. Le métal initial pris à l'état de poudre est placé avec une petite quantité d'iode dans un réacteur hermétisé où sont tendus des fils de titane pouvant être portés à 1300-1500 °C en y faisant passer un courant électrique. Le réacteur étant chauffé à 100-200 °C, le titane réagit avec l'iode en formant l'iodure volatil $TiI_4$ qui se décompose sur les fils de titane portés à haute température. Les impuretés contenues dans le métal initial ne réagissent pas avec l'iode ou forment des iodures moins volatils. L'iodure se décompose donc sur les fils en y déposant du titane pur; l'iode libéré réagit à basse température avec une nouvelle portion de titane initial en redonnant $TiI_4$ qui vient se décomposer sur les fils incandescents. Le processus se poursuit ainsi jusqu'à ce que tout le titane initial se trouve transporté sur les fils de titane.

Ce processus peut être représenté par le schéma suivant:

$$\begin{array}{c} \text{Ti (impur)} + \\ +2I_2\ \text{(vap.)} \xrightarrow{100\ \text{à}\ 200\ °C} TiI_4\ \text{(vap.)} \xrightarrow{1300\ \text{à}\ 1500\ °C} \text{Ti (pur)} + 2I_2\ \text{(vap.)} \end{array}$$

**194. Les alliages.** Pour la construction des équipements utilisés dans l'industrie moderne, on utilise différents matériaux tant naturels qu'élaborés par l'homme. Mais les équipements de base de l'industrie moderne — les machines et les mécanismes, sont fabriqués pour l'essentiel en *matériaux métalliques*, que ce soient des métaux ou des alliages des métaux avec d'autres métaux ou avec des substances non métalliques, avec le carbone notamment. L'utilisation

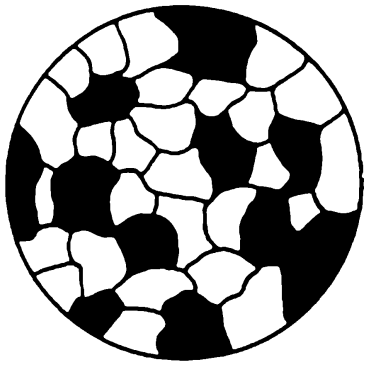


Fig. 144. Microstructure d'un alliage binaire hétérogène (mélange mécanique des constituants).

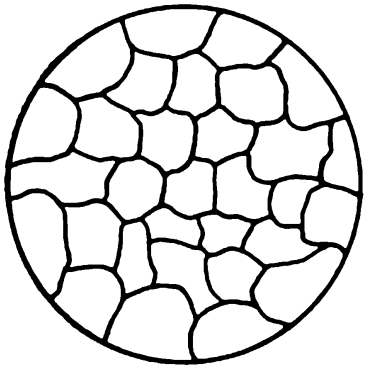


Fig. 145. Microstructure d'un alliage binaire homogène (solution solide des constituants).

des matériaux métalliques tient à ce que de tous les matériaux connus, ils possèdent les meilleures propriétés mécaniques. Par ailleurs les matériaux métalliques sont forts nombreux et possèdent des propriétés variées.

A l'état liquide la plupart des métaux sont mutuellement solubles et forment des alliages liquides homogènes. Lors de la solidification à partir de l'état liquide, les métaux se comportent différemment. On distingue trois cas principaux.

1. A l'état solide les métaux qui forment des alliages liquides homogènes sont mutuellement insolubles et ne réagissent pas entre eux. A la solidification on obtient un mélange mécanique de cristallites des constituants *, que l'on distingue aisément par examen au microscope (fig. 144).

2. Les métaux alliés interagissent entre eux en formant des composés intermétalliques solides.

3. Lors de la cristallisation de l'alliage liquide, la solubilité mutuelle des métaux à l'état solide reste la même qu'à l'état liquide. Les cristaux qui apparaissent sont alors homogènes; on dit que la

---

* Il est évident qu'il n'existe pas de métaux absolument insolubles l'un dans l'autre, à l'état solide. Mais dans les cas où la solubilité mutuelle des métaux ne dépasse pas des centièmes de pour cent, il est convenu d'admettre que ces métaux sont insolubles l'un dans l'autre.

phase solide constitue une *solution solide* (fig. 145). Dans certains cas la solubilité cristalline des métaux alliés est illimitée et dans d'autres elle est limitée.

**195. Diagrammes d'état des systèmes métalliques.** Pour l'étude des propriétés des alliages il importe de connaître les *diagrammes d'état* qui servent à caractériser l'état des alliages de différentes concentrations à différentes températures. Ces diagrammes se rapportent aux états thermodynamiquement stables, donc aux états du système dont l'énergie de Gibbs est minimale. On les désigne également sous le nom de *diagrammes de phase*, puisqu'ils montrent quelles sont les phases qui peuvent coexister dans des conditions données.

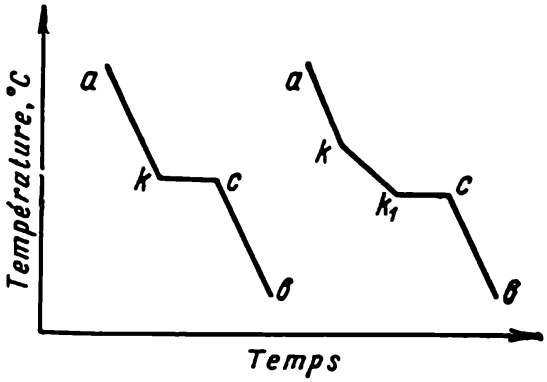



Fig. 146. Courbes de refroidissement.

Les diagrammes d'état sont établis par voie expérimentale. Généralement on relève les *courbes de refroidissement*, et chaque palier ou chaque changement de pente résultant d'effets thermiques que l'on décèle sur ces courbes permet de fixer les températures des transformations qui se produisent dans le système métallique étudié. Pour effectuer le relèvement de ces courbes on prépare plusieurs mélanges de deux métaux ayant des compositions différentes. Chacun de ces mélanges est porté à la fusion, puis l'alliage liquide (*bain fondu*) est soumis à un refroidissement lent lors duquel on mesure à intervalles de temps réguliers la température de l'alliage. Ces données expérimentales servent à dresser les courbes de refroidissement où en abscisses on porte le temps et en ordonnées la température (fig. 146).

Sur la figure 146 la courbe de gauche illustre l'allure que présente la courbe de refroidissement d'un métal pur préalablement porté à une température supérieure à son point de fusion. Au début du refroidissement du métal fondu l'abaissement de température s'effectue de façon monotone le long de la courbe *ak*. Au point *k* la courbe subit un brusque changement de pente déterminé par le début de la cristallisation du métal ; celle-ci s'accompagnant d'un dégagement de chaleur, la température reste invariable (la partie de la courbe de refroidissement est alors parallèle à l'axe d'abscisses). Lorsque les dernières traces de métal liquide auront disparu, la température recommencera à décroître suivant la courbe monotone *cb*.

Parfois on observe des paliers sur la partie de la courbe de refroidissement correspondant au métal solidifié; ils sont alors dus à des processus s'effectuant dans le métal solide avec dégagement de chaleur, telles les transformations des réseaux cristallins.

La courbe de refroidissement des alliages de deux métaux, représentée sur la figure 146 à droite, diffère de celle décrite ci-dessus. En effet le point $k$ marquant, comme dans le premier cas, le début de la cristallisation, correspond à la formation au sein de l'alliage de cristaux de l'un des métaux qui le constituent. La composition de l'alliage liquide se trouve de ce fait modifiée, ce qui entraîne un abaissement continu de la température de cristallisation. La chaleur de cristallisation dégagée suffit cependant à ralentir la vitesse de refroidissement, ce qui se traduit par une brisure de la courbe au point $k$. La formation de cristaux et l'abaissement monotone de la température se poursuivent jusqu'à ce que soit atteinte la température où le reste de l'alliage liquide cristallise sans variation de composition. A partir du point $k_1$ la température reste constante et ne recommence à décroître le long de la courbe $cb$ que lorsqu'il ne subsiste plus de phase liquide.

Si on dispose d'un nombre suffisant de mélanges de compositions différentes et que l'on détermine pour chacun d'eux la température de la transformation d'état, il devient possible de dresser le diagramme d'état du système étudié. Pour établir un diagramme d'état on porte en ordonnées la température et en abscisses la composition du mélange (la concentration de l'un de ses constituants). Dans le cas d'alliages à deux constituants que l'on désignera par les lettres $X$ et $Y$, la composition est indiquée par un point placé sur un segment de droite dont la longueur est posée égale à 100 %. Les points extrêmes de ce segment de droite correspondent aux constituants purs. Tout point intermédiaire définit alors la composition d'un alliage binaire. Les nombres portés sur la figure 147 indiquent la teneur en constituant $Y$; par exemple, le point $K$ correspond à un alliage constitué par 20 % de $Y$ et 80 % de $X$.

Nous allons examiner quatre types de diagrammes simples caractéristiques des quatre types d'alliages cités plus haut: mélange mécanique, solution solide à solubilité complète, solution solide à solubilité incomplète, système comportant un seul composé intermétallique.

*Diagramme d'état d'alliages constitués par un mélange mécanique de cristaux des constituants purs.* A titre d'exemple, on a indiqué sur la figure 148 le diagramme d'état du système Pb—Sb. Les points $A$ et $B$ figurant sur le diagramme indiquent les points de fusion des constituants purs: le plomb (327 °C) et l'antimoine (631 °C). Dans les alliages de ce type l'addition d'un constituant à l'autre entraîne, conformément à la loi de Raoult, un abaissement de la température à laquelle commence la cristallisation. La courbe $AE$ caractérise

les températures auxquelles apparaissent dans un liquide riche en plomb les cristaux de plomb, tandis que la courbe $BE$ définit les températures de formation des cristaux d'antimoine au sein d'alliages liquides riches en antimoine. On voit qu'à mesure qu'augmente la teneur en second constituant, les températures de cristallisation du plomb et de l'antimoine baissent. Le point $E$ est commun aux deux courbes; à partir d'un alliage liquide ayant la composition du point $E$ à cette température cristallisent simultanément les deux constituants. Cette température de cristallisation simultanée

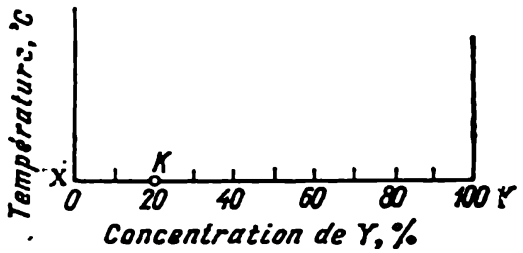



Fig. 147. Système de coordonnées utilisé pour l'établissement des diagrammes d'état des systèmes binaires.

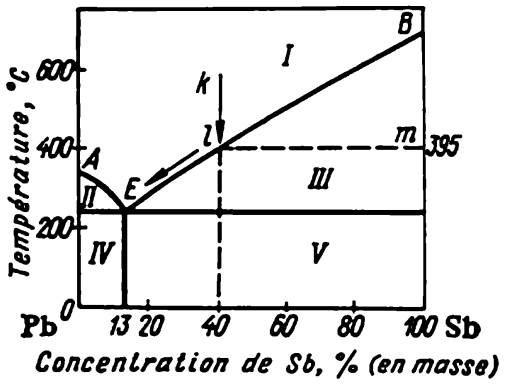



Fig. 148. Diagramme d'état du système Pb — Sb.

est la plus basse de toutes. La composition de l'alliage correspondant au point $E$ est dite composition *eutectique* et l'alliage correspondant est appelé alliage *eutectique* ou *eutectique* tout court. Pour le système Pb—Sb l'eutectique correspond à 13 % de Sb et 87 % de Pb et fond (et se solidifie) à 246 °C.

Examinons plus en détail le processus de cristallisation de l'alliage liquide. Considérons un bain liquide contenant 40 % de Sb et 60 % de Pb (repéré par le point $k$ sur la figure 148). Lorsqu'en refroidissant ce liquide on atteint la température de 395 °C (point $l$), on voit apparaître les premiers cristaux. Ces cristaux sont constitués par le constituant se trouvant dans le liquide en excès par rapport à sa teneur dans l'alliage eutectique; dans notre cas ce seront donc des cristaux d'antimoine. Le système comporte ainsi deux phases: une phase liquide repérée par le point $l$ et une phase solide (cristaux d'antimoine) repérée par le point $m$. Dès qu'apparaît une petite quantité de cristaux d'antimoine, la composition du liquide change: il s'appauvrit en antimoine et s'enrichit donc en plomb. Le point caractérisant sur le diagramme la composition du liquide se déplace donc vers la gauche. Comme le refroidissement de l'alliage se poursuit, le point figuratif de cette composition atteint la

courbe $BE$ et d'autres cristaux d'antimoine se forment. Ainsi, à mesure que la température diminue et que se poursuit la cristallisation, le point figuratif caractérisant la composition du liquide se déplace de droite à gauche le long de la courbe $BE$, tandis que le point figuratif correspondant à la phase solide (cristaux d'antimoine) se déplace de haut en bas le long de la verticale délimitant le diagramme à droite. Lorsque la composition du liquide devient égale à celle de l'eutectique, il s'y forme de petits cristaux des deux constituants (alliage eutectique) ; la cristallisation se poursuit jusqu'à épuisement de la phase liquide. L'alliage solide est constitué par un mélange de cristaux d'antimoine et de l'alliage eutectique.

Si on part d'un liquide dont la teneur en antimoine est inférieure à celle de l'eutectique, le processus de la solidification s'effectue d'une façon semblable à celle que nous venons de décrire, à cette différence près qu'au début apparaissent des cristaux de plomb et non pas d'antimoine. L'alliage solide résultant se présente comme un mélange d'eutectique et de cristaux de plomb. Dans le cas où l'alliage liquide initial correspond à la composition de l'eutectique, il se solidifie tout entier à 246 °C en donnant l'alliage eutectique. La figure 149 montre les structures de trois alliages du système Pb—Sb.

Sur la figure 148 les courbes supérieures $AE$ et $BE$ définissent les températures auxquelles débute le processus de cristallisation dans les alliages liquides ; la fin du processus de cristallisation est indiquée par la droite horizontale passant par le point $E$. On se rend aisément compte que pour tous les systèmes caractérisés par des diagrammes du type considéré, la température à laquelle prend fin la cristallisation est indépendante de la composition de l'alliage.

Lorsqu'on soumet à la fusion un alliage solide, la droite horizontale passant par le point $E$ indique la température à laquelle apparaît la phase liquide. Dans le cas considéré cette température ne dépend pas de la composition de l'alliage, puisque c'est l'eutectique qui se liquéfie le premier et qui existe dans tous les alliages (exception faite des constituants purs). La température de l'alliage restera invariable tant que tout l'eutectique binaire ne deviendra liquide. Si on poursuit le chauffage, la température de l'alliage s'élèvera, ce qui rendra possible la dissolution dans le liquide des cristaux du constituant pur qui se trouvaient inclus dans l'eutectique de l'alliage solide initial. Le liquide s'enrichit petit à petit de ce constituant et le point figuratif de l'alliage liquide se déplace le long de la branche convenable de la courbe supérieure du diagramme. Lorsque toute la phase solide initiale aura disparu, la composition du liquide deviendra identique à celle de l'alliage solide initial. Ainsi, si on part de l'alliage solide, l'horizontale passant par le point $E$ indique la température du début de la fusion et les courbes

*AE* et *BE* indiquent la température à laquelle disparaît toute trace de la phase solide.

Il résulte de ces considérations que la région *I* du diagramme (fig. 148) correspond à l'état liquide, les régions *II* et *III* correspondent à la coexistence d'un liquide et du constituant se trouvant en

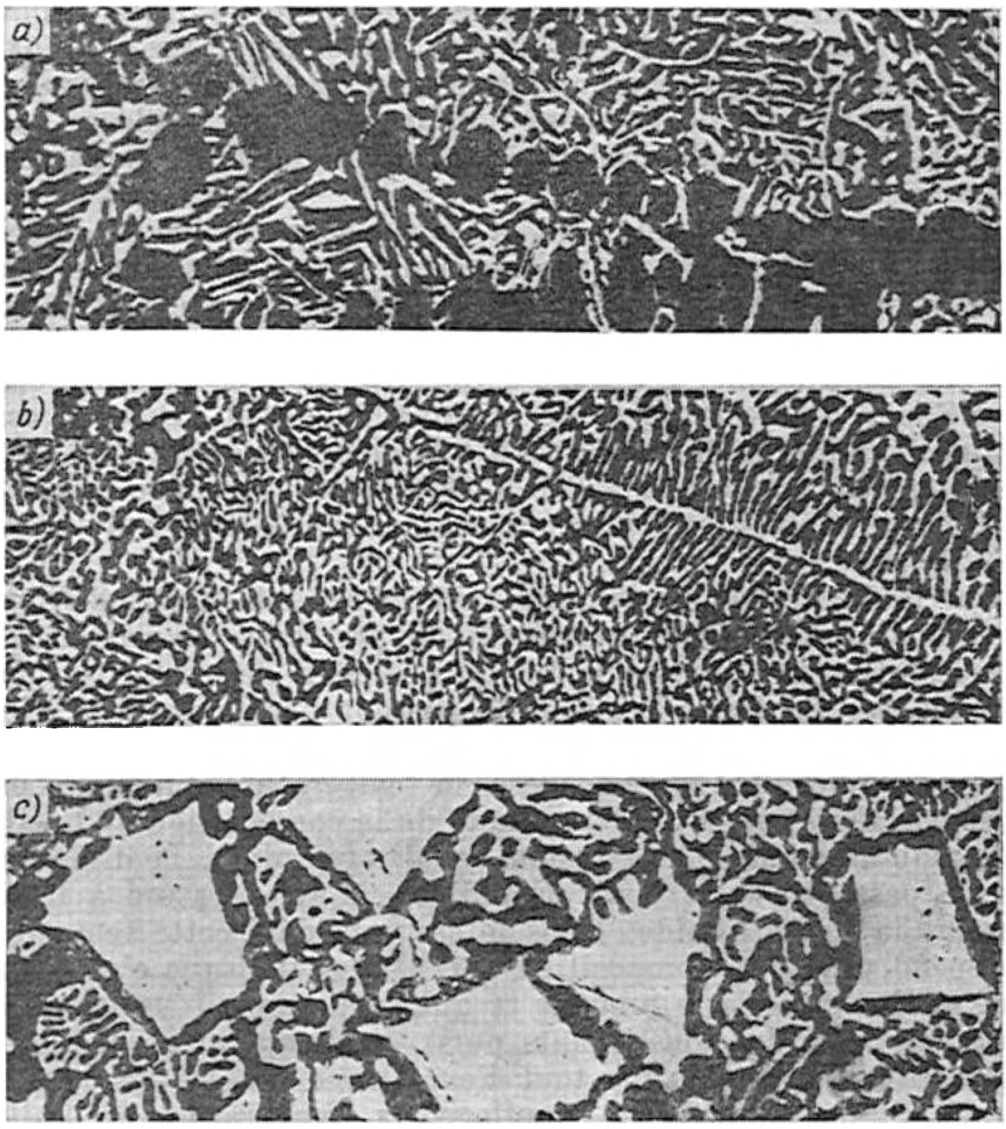



Fig. 149. Structures des alliages Pb — Sb:
— alliage contenant un excès de Pb; *b* — alliage eutectique; c — alliage contenant un excès de Sb.

excès par rapport à l'eutectique, enfin les régions *IV* et *V* correspondent aux mélanges solides de l'eutectique avec des cristaux de plomb (région *IV*) ou d'antimoine (région *V*).

Nous avons dit que le long de l'axe d'abscisses du diagramme on porte la composition de l'alliage initial. Cet axe peut servir éga-

lement à définir les compositions des phases qui coexistent dans les régions *II* et *III*. Soit, par exemple, un alliage à 5 % de Sb et 95 % de Pb se trouvant à 270 °C. Sur le diagramme le point figuratif de cet alliage est indexé par *a* (fig. 150). Faisons passer par le point *a* une droite horizontale jusqu'à son intersection avec les lignes caractéristiques du diagramme, qui se trouvent de part et d'autre de ce point. Désignons par *b* et *c* ces points d'intersection ; les positions

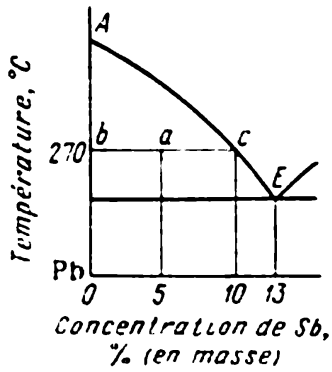



Fig. 150. Partie du diagramme d'état du système Pb — Sb.

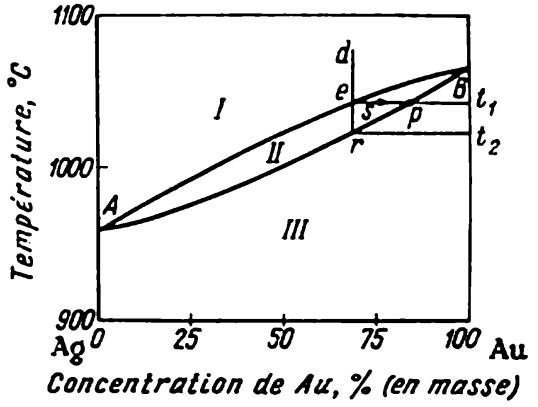



Fig. 151. Diagramme d'état du système Ag — Au.

des points *b* et *c* montrent qu'à 270 °C dans l'alliage considéré l'équilibre s'établit entre des cristaux de plomb (point *b*) et une phase liquide dont la composition est donnée par l'abscisse du point *c* (soit 10 % de Sb et 90 % de Pb environ).

*Diagramme d'état des systèmes métalliques dont les constituants sont mutuellement solubles en toutes proportions à l'état solide.* La figure 151 reproduit le diagramme d'état du système Ag—Au qui représente un exemple simple de diagrammes de ce type. Tout comme dans l'exemple précédent, les points *A* et *B* désignent les points de fusion des constituants purs. L'aspect des courbes de fusion (courbe inférieure) et de solidification (courbe supérieure) est déterminé par le fait que les cristaux qui apparaissent lors du refroidissement d'un alliage liquide sont constitués par les atomes des deux métaux (exception faite de l'argent et de l'or purs).

Voyons comment s'effectue la cristallisation de ces alliages. Supposons que l'alliage liquide initial corresponde au point *d* sur le diagramme (fig. 151). Lorsqu'on le refroidit jusqu'à la température $t_1$ (point *e*), apparaissent les premiers cristaux ; ce sont des cristaux d'une solution solide où prédomine le constituant ayant le point de fusion le plus haut — l'or (leur composition correspond au point *p*). Il s'ensuit que pendant le processus de cristallisation la phase liquide se démunit du constituant de plus haut point de fusion, de sorte que le point figuratif du liquide se déplace vers la

gauche. Si on continue à refroidir l'alliage, son point figuratif s'abaisse jusqu'à la courbe supérieure et de nouveaux cristaux apparaissent au sein du liquide. Le refroidissement de l'alliage liquide donne donc lieu à la formation de cristaux d'une solution solide où prédomine le constituant de plus haut point de fusion (l'or), le liquide restant s'enrichissant en argent. Les points figuratifs des phases liquide et solide se déplacent constamment durant la cristallisation ; la composition de la phase liquide varie le long de la courbe supérieure du diagramme et celle de la phase solide le long de la courbe inférieure. Si le refroidissement est suffisamment lent, le processus de cristallisation prend fin à une température $t_2$ telle que les derniers cristaux formés ont même composition que l'alliage liquide initial (point *r*).

Ainsi on distingue sur le diagramme trois régions : la région *I* correspond à l'état liquide, dans la région *II* coexistent le liquide et les cristaux de la solution solide et enfin la région *III* est la région d'existence de la solution solide. A l'équilibre les points figuratifs des phases coexistantes sont liés entre eux : à chaque température coexistent une solution liquide et une solution solide de compositions différentes mais parfaitement déterminées (par exemple au point *e* correspond le point *p*).

Pour que le processus de solidification puisse avoir lieu il faut abaisser la température du système et de ce fait l'équilibre qui s'était établi à plus haute température entre la phase liquide et les cristaux formés se trouve rompu. L'état d'équilibre se trouve rétabli grâce aux processus de diffusion des constituants dans les cristaux ; or, la diffusion étant un processus lent, tous les cristaux formés ne deviennent homogènes et de même composition que si le refroidissement est très lent. Dans les conditions usuelles où le refroidissement s'effectue rapidement, l'alliage obtenu n'est pas homogène.

Comme dans le cas précédent, les compositions des phases en équilibre (solution liquide et solution solide) peuvent être déterminées directement par lecture des valeurs des abscisses des points figuratifs. Par exemple, un système dont le point figuratif est *s* est constitué par une phase liquide dont la composition correspond au point *e* et par des cristaux ayant la composition du point *p*.

*Diagramme d'état de systèmes dont les constituants sont partiellement solubles à l'état solide.*

Dans les systèmes de ce type, formés par les constituants *X* et *Y*, il peut exister une solution liquide et deux solutions solides, l'une étant une solution de *X* dans les cristaux de *Y* et l'autre une solution de *Y* dans les cristaux de *X*. Dans le cas le plus simple ces deux solutions solides forment un eutectique ; c'est le cas du système Pb — Sn dont le diagramme est représenté sur la figure 152. On notera tout d'abord que sur ce diagramme la région *I* correspond à la phase liquide, la région *II* à l'existence d'une solution solide d'étain

dans le plomb et la région *III* à une solution solide de plomb dans les cristaux d'étain.

Pour bien mettre en évidence la nature des phases pouvant coexister à l'intérieur des autres régions délimitées par les courbes tracées sur le diagramme, il convient de décrire la marche du processus de cristallisation de plusieurs alliages liquides.

Considérons tout d'abord un liquide riche en plomb (point *d* sur la fig. 152). Lorsqu'on refroidit un liquide de cette composition jusqu'à la température $t_1$ (point *e*), on voit apparaître des cristaux

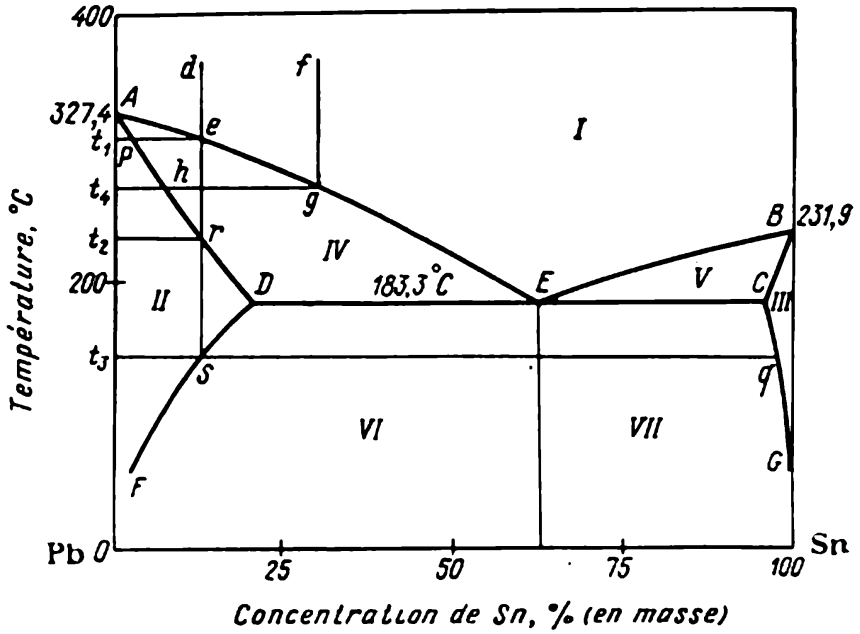



Fig. 152. Diagramme d'état du système Pb — Sn.

d'une solution solide d'étain dans le plomb. La composition de ces cristaux correspond à l'abscisse du point *p*; ces cristaux renferment plus de plomb que le liquide initial, ce qui implique qu'il s'appauvrit en plomb lors de la formation de ces cristaux. Comme dans les cas précédemment considérés, les points figuratifs du liquide et des cristaux formés se déplacent respectivement le long des courbes *AE* et *AD*. Lorsque la température du système devient égale à $t_2$ (point *r*), les cristaux qui se forment ont la même composition que l'alliage initial. Si le processus est suffisamment lent, à la température $t_2$ la cristallisation prend fin tout comme dans le cas de systèmes à solubilité complète (voir ci-dessus).

La courbe *ADF* caractérise la variation de solubilité de l'étain dans le plomb solide en fonction de la température. On voit que le maximum de solubilité se situe à 183,3 °C. Aussi, lorsque les cristaux formés atteignent la température $t_3$ (point *s*), la solution solide

devient saturée. A cette température ces cristaux deviennent le siège d'une transformation à l'état solide; les solutions solides à base de plomb de composition correspondant au point *s* se décomposent pour donner naissance à des cristaux d'une solution solide à base d'étain dont la composition répond au point *q*. A température invariable les cristaux de ces deux solutions solides sont en équilibre. Mais si la température baisse encore, cet équilibre est rompu et la transformation à l'état solide se poursuit; cette transformation tend à réduire la teneur en étain de la solution solide à base de plomb, leur composition variant le long de la courbe *DF*; simultanément la composition de la solution solide à base d'étain varie le long de la courbe *CG*.

Considérons maintenant la marche de la solidification d'un alliage liquide moins riche en plomb (point *f*). Lorsque la température du liquide devient égale à $t_4$ (point *g*), apparaissent des cristaux d'une solution solide à base de plomb; leur composition correspond à celle du point *h*. Du fait de la formation de ces cristaux le liquide s'enrichit en étain; sa composition varie le long de la courbe *AE*, tandis que celle des cristaux qui se forment varie le long de la courbe *AD*. Lorsque la composition du liquide devient égale à celle du point *E*, il se produit une cristallisation simultanée des deux solutions solides; la composition de la solution solide à base de plomb correspond à celle du point *D* et la composition de la solution solide à base d'étain correspond à celle du point *C*. Il est clair que le point *E* est un point eutectique et que le mélange de cristaux formés est un mélange eutectique.

A toutes les températures inférieures à 183,3 °C la solubilité du plomb dans l'étain et de l'étain dans le plomb diminue. Il s'ensuit qu'au cours du refroidissement ultérieur la composition des cristaux formés doit se modifier. La composition de la solution solide à base de plomb varie le long de la courbe *DF* et celle de la solution à base d'étain varie le long de la courbe *CG*.

La solidification des alliages liquides à base d'étain s'effectue d'une façon analogue. Elle commence par la formation de cristaux d'une solution solide à base d'étain.

Il résulte de ces considérations que les régions *IV* et *V* du diagramme correspondent à la coexistence d'une phase liquide et de cristaux d'une solution solide à base de plomb (région *IV*) ou de cristaux d'une solution solide à base d'étain (région *V*); les régions *VI* et *VII* sont les domaines d'existence d'un mélange de l'eutectique et de cristaux à base de plomb (région *VI*) ou de cristaux à base d'étain (région *VII*).

*Diagramme d'état de systèmes comportant un composé intermétallique.* Les métaux forment entre eux de nombreux composés que l'on appelle *composés intermétalliques.* Les enthalpies de formation de ces composés sont généralement petites; ce n'est que dans quel-

ques cas exceptionnels que leur formation s'accompagne d'un important dégagement de chaleur (par exemple interaction de l'aluminium avec du cuivre fondu). Nombreux sont les métaux qui forment entre eux plusieurs composés intermétalliques, par exemple AuZn, $Au_3Zn_5$, $AuZn_3$; $Na_4Sn$, NaSn, $NaSn_2$.

La figure 153 reproduit le diagramme d'état du système Mg—Pb qui est un exemple particulièrement simple de systèmes à composés intermétalliques, puisqu'il ne s'y forme qu'un seul composé $Mg_2Pb$ et qu'à l'état solide ces métaux sont mutuellement insolubles.

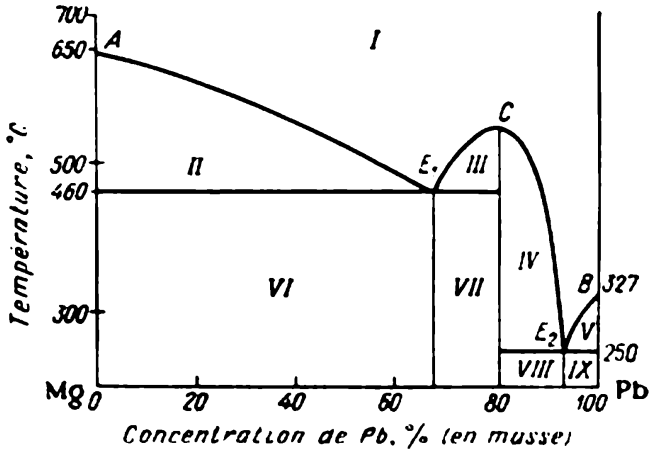



Fig. 153. Diagramme d'état du système Mg — Pb.

Ce diagramme se distingue de tous les diagrammes précédents par l'existence d'un maximum sur la courbe du début de la cristallisation. Ce maximum (point *C*) correspond à la température de fusion du composé $Mg_2Pb$. L'abscisse du maximum détermine la composition du composé. Le diagramme comporte deux points eutectiques $E_1$ et $E_2$. L'eutectique correspondant au point $E_1$ est constitué par un mélange de cristaux de Mg et de $Mg_2Pb$, tandis qu'au point $E_2$ correspond un mélange eutectique formé de cristaux de Pb et de $Mg_2Pb$.

Ainsi le diagramme d'un système comportant un composé intermétallique peut être considéré comme formé par l'accolement de deux diagrammes du premier type que nous avons étudié. Dans le cas où les constituants du système forment entre eux deux ou plusieurs composés chimiques, le diagramme est composé de trois, quatre ou d'un plus grand nombre de diagrammes simples du premier type.

La solidification des alliages liquides s'effectue de manière analogue à celle des alliages décrits par des diagrammes du premier type. La seule différence réside en ce qu'en plus de la formation de cristaux des constituants purs, on observe ici la formation de cristaux du composé. La cristallisation s'effectuant le long de la courbe $AE_1$

fait apparaître des cristaux de magnésium, le long de la courbe $E_2B$ apparaissent des cristaux de plomb et le long de la courbe $E_1CE_2$ des cristaux de $Mg_2Pb$. Si, par exemple, on refroidit un alliage liquide à 40 % de Pb et 60 % de Mg, on verra apparaître au début de la cristallisation des cristaux de magnésium. A 460 °C toute la masse du liquide subsistant se solidifie à cette température en formant un mélange eutectique de très petits cristaux de Mg et de $Mg_2Pb$.

Lorsqu'on refroidit un alliage liquide à 75 % de Pb, on verra apparaître au début des cristaux de $Mg_2Pb$. La formation de ces cristaux se poursuit jusqu'à 460 °C, qui est la température du point eutectique. Dans le cas d'alliages renfermant plus de 80 % de Pb des processus analogues se produisent à cette différence près que l'eutectique correspond au point $E_2$ (250 °C).

Il est clair que la région *I* du diagramme (fig. 153) est celle de l'existence de l'alliage liquide, les régions *II* à *V* correspondent à l'équilibre entre la phase liquide et les cristaux correspondants (dans la région *II* ce sont les cristaux de Mg, dans les régions *III* et *IV* ce sont les cristaux de $Mg_2Pb$ et dans la région *V* les cristaux de Pb) ; les régions *VI* à *IX* sont les domaines d'existence des alliages solides [Mg + eutectique $E_1$ (*VI*), $Mg_2Pb$ + eutectique $E_1$ (*VII*), $Mg_2Pb$ + eutectique $E_2$ (*VIII*), Pb + eutectique $E_2$ (*IX*)].

Nous avons passé en revue les diagrammes d'état les plus simples et également les plus importants. Les diagrammes d'état de nombreux systèmes sont beaucoup plus compliqués. Ainsi de nombreux métaux et alliages subissent des transformations à l'état solide en passant d'une variété à une autre. Ces transformations se reflètent sur le diagramme par l'apparition de courbes délimitant les domaines d'existence des variétés stables.

Il existe des procédés de construction des diagrammes d'état de systèmes *à trois constituants.*

Pour les systèmes d'importance technique, les diagrammes d'état ont été établis et sont répertoriés dans des catalogues spéciaux. Ils sont largement utilisés dans divers domaines de la science et de la technique comme base pour l'élaboration d'alliages ayant des propriétés données, pour l'élaboration de procédés de traitement thermique et pour l'élaboration de procédés de fabrication de nouveaux alliages. Un exemple d'un système de très grande importance pratique est le système Fe—C dont le diagramme d'état est présenté au § 238.

En plus des diagrammes d'état, on doit accorder une grande importance aux diagrammes établissant une corrélation entre la *composition* des alliages et leurs *propriétés*. Sur les diagrammes on porte en abscisses la composition de l'alliage et en ordonnées les valeurs des grandeurs caractérisant différentes propriétés du système, par exemple leur densité, leur conductibilité électrique, leur résistance à la corrosion, etc.

Dans la partie supérieure de la figure 154 on a représenté schématiquement les diagrammes d'état des quatre principaux types d'alliages et au-dessous

l'allure générale des diagrammes « composition — propriété » correspondants. On constate que dans le cas d'un mélange mécanique (fig. 154, *a*) les propriétés de ces alliages varient linéairement avec la composition et que leurs valeurs sont comprises entre celles des propriétés concernées dans les constituants purs. Dans le cas de la formation de solutions solides (fig. 154, *b* et *c*) la variation des propriétés en fonction de la composition n'est pas linéaire et certaines propriétés peuvent être très différentes de celles des constituants de l'alliage. Enfin, dans le cas de la formation d'un composé chimique, sur les diagrammes propriété — composition apparaissent des maximums et des minimums correspondant à la composition du composé formé (fig. 154, *d*).

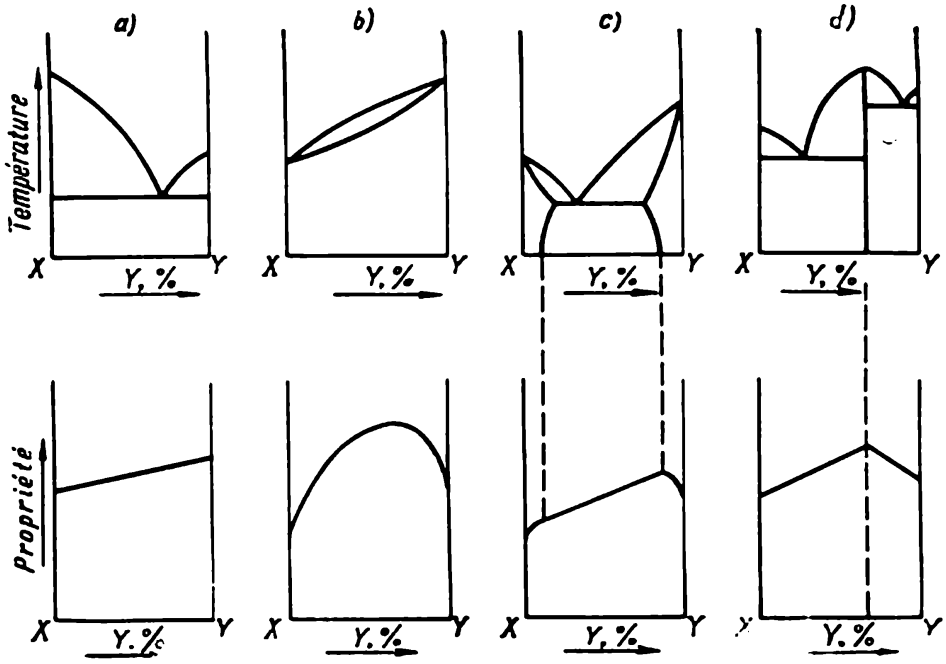



Fig. 154. Représentation schématique des principaux types des diagrammes d'état et des diagrammes « composition — propriété » correspondants.

La méthode de construction de ces diagrammes est due au chimiste russe N. S. Kournakov (1860-1941) qui a élaboré la méthode d'*analyse physico-chimique*. Actuellement la méthode d'analyse physico-chimique constitue la base de l'étude des alliages et d'une manière plus générale de systèmes à plusieurs constituants, que ce soient des sels, des oxydes ou d'autres composés.

**196. La corrosion des métaux.** Les matériaux métalliques, que ce soient des métaux ou des alliages métalliques, sont attaqués par le milieu ambiant et sont détruits plus ou moins rapidement. La cause de leur destruction réside dans des interactions chimiques lors desquelles les matériaux métalliques participent à des réactions d'oxydo-réduction avec les substances présentes dans le milieu ambiant et s'oxydent.

La destruction spontanée des matériaux métalliques résultant de leur interaction chimique avec le milieu ambiant porte le nom de *corrosion* des métaux.

La masse totale des matériaux métalliques utilisés dans le monde sous forme d'équipements et d'objets divers est très grande. Aussi, bien que la vitesse des processus de corrosion soit petite, d'énormes quantités de matériaux métalliques sont détruites par corrosion. Selon des estimations, la perte annuelle totale des métaux s'élève à près de 20 millions de tonnes. On doit remarquer que les dégats occasionnés par la corrosion sont d'autant plus graves qu'ils concernent non seulement les pertes de métal mais des objets fabriqués. Les frais de réparation et de remplacement des pièces dans la construction navale, automobile, chimique, électrique, etc.. sont de beaucoup supérieurs au prix du métal ayant servi à leur fabrication. Enfin on ne doit pas perdre de vue les pertes indirectes occasionnées par la corrosion. Citons à titre d'exemple les fuites de pétrole et de gaz dans les conduits corrodés servant à leur transport, la détérioration des produits alimentaires résultant de la corrosion de l'emballage pouvant avoir des conséquences graves pour la santé et la vie des hommes. La lutte contre la corrosion est un important problème économique qui nécessite des crédits importants.

Les principaux cas de corrosion sont, d'une part, la corrosion par les gaz et, d'autre part, la corrosion par les solutions d'électrolytes (corrosion électrochimique). La corrosion par les gaz se manifeste aux températures supérieures à la température normale lorsque la condensation de l'eau sur les objets métalliques devient impossible. Sont sujettes à la corrosion par les gaz l'armature des fours, les pièces des moteurs à combustion interne, les aubes des turbines à gaz, etc. Sont également soumis à la corrosion par les gaz les métaux subissant des traitements thermiques. La corrosion par les gaz réside dans la formation de divers composés (oxydes, sulfures, etc.) à la surface du métal.

On utilise dans la construction d'équipements soumis à l'action corrosive des gaz des *alliages réfractaires.* Pour conférer aux aciers et aux fontes une bonne résistance à chaud, on les allie avec du chrome, du silicium et de l'aluminium. On utilise également des alliages à base de nickel ou de cobalt. On protège aussi les métaux contre la corrosion par les gaz en saturant à chaud les surfaces métalliques par certains métaux doués de propriétés protectrices, l'aluminium et le chrome notamment. L'effet de protection exercé par ces métaux tient à ce que leur surface se recouvre d'une mince couche d'oxyde très résistante, grâce à laquelle le métal sous-jacent est soustrait à l'action du milieu ambiant. Dans le cas de l'aluminium ce procédé de protection est désigné sous le nom d'*aluminiage* et dans le cas du chrome sous le nom de *chromage thermique.*

La corrosion électrochimique concerne tous les cas de corrosion par des solutions aqueuses. Sont sujets à la corrosion électrochimique, par exemple, les carènes des navires, les chaudières, les conduits souterrains. La corrosion des métaux soumis à une atmosphère

humide est également une corrosion électrochimique. L'oxydation des métaux résultant de la corrosion électrochimique peut conduire à la formation soit de produits insolubles (la rouille, par exemple), soit de produits solubles, le métal passant en solution à l'état d'ions.

L'eau contient généralement de l'oxygène dissous qui est susceptible d'être réduit:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

En outre l'eau renferme des ions hydrogène qui sont également susceptibles d'être réduits:

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

L'oxygène dissous et les ions hydrogène sont les principaux agents oxydants de la corrosion électrochimique des métaux.

Voyons quels métaux sont susceptibles d'être oxydés par l'oxygène dissous dans l'eau et quels autres le sont par les ions hydrogène. Le potentiel du processus à l'électrode

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

est selon les données du tableau 21 (t. I)

$$\varphi = 1{,}228 - 0{,}059\ \mathrm{pH}$$

En milieu neutre (pH = 7) ce potentiel est égal à

$$\varphi = 1{,}228 - 0{,}059 \cdot 7 \approx 0{,}8\ \mathrm{V}$$

Par conséquent l'oxygène dissous dans de l'eau ou dans une solution aqueuse neutre ne pourra oxyder que les métaux dont le potentiel d'électrode est inférieur à 0,8 V; ce sont donc les métaux se trouvant au début de la série des potentiels jusqu'à l'argent.

Le potentiel du processus

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

évoluant dans un milieu neutre est approximativement égal à —0,41 V (cf. § 100). Par conséquent les ions hydrogène se trouvant dans l'eau ou dans une solution aqueuse neutre ne peuvent oxyder que les métaux dont le potentiel d'électrode est inférieur à —0,41 V; ce sont donc les métaux se trouvant au-dessus du cadmium dans la série des potentiels d'électrode. Le cadmium et les métaux ayant des potentiels d'électrode peu différents sont recouverts d'une pellicule d'oxyde qui les protège d'une interaction avec l'eau. Ainsi le nombre de métaux susceptibles d'être oxydés par les ions hydrogène dans des milieux neutres est encore plus petit.

Il s'ensuit que l'eau renfermant de l'oxygène dissous est plus dangereuse du point de vue de la corrosion qu'une eau n'en renfermant pas mais contenant des ions hydrogène.

Au point de vue de l'exploitation des métaux la question importante est celle de la vitesse de corrosion. La vitesse de corrosion dépend non seulement de la nature du métal et de l'oxydant, mais aussi de la présence d'impuretés contenues dans le métal et dans le milieu corrosif (atmosphère ou solution).

Pour un métal renfermant des inclusions d'un autre métal on doit envisager deux cas de corrosion déterminés par les dimensions des inclusions.

*Cas où les inclusions d'un métal étranger sont très petites.* Les inclusions de très petites dimensions ne modifient pratiquement pas la valeur du potentiel d'électrode du métal principal dans une solution donnée. Un accroissement de la vitesse de la corrosion peut se manifester si la surtension de la demi-réaction d'oxydation sur le métal des inclusions est plus petite que sur le métal de base.

A titre d'exemple considérons la corrosion du zinc, renfermant de petites quantités de fer ou de cuivre, par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué. Si la teneur en ces impuretés est de l'ordre de quelques centièmes de pour cent, la vitesse d'interaction du zinc avec ces acides est des centaines de fois plus grande que dans le cas du zinc de très haute pureté. Cela résulte de ce que la surtension de dégagement de l'hydrogène sur le cuivre et le fer est plus petite que sur le zinc, de sorte que la vitesse de la réaction

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2$$

est limitée par le processus de réduction des ions hydrogène.

*Les inclusions du métal étranger ne sont pas très petites.* Le potentiel d'électrode des inclusions est alors différent de celui du métal de base. Dans ce cas la vitesse de corrosion peut dépendre non seulement de la valeur de la surtension de la demi-réaction d'oxydation sur le métal inclus mais encore des effets de polarisation qu'exerce le métal inclus sur le métal de base (cf. § 104). Dans le cas où le métal inclus a un potentiel d'électrode plus grand que celui du métal de base, ce dernier subit une polarisation anodique et sa corrosion s'en trouve accélérée. Ainsi, par exemple, l'aluminium renfermant des inclusions de fer ou de cuivre subit une corrosion plus rapide qu'un aluminium pur.

La vitesse de corrosion d'un métal se trouve également accrue par la présence d'inclusions non métalliques dont le potentiel d'électrode est plus grand que celui du métal. C'est ainsi que les inclusions d'oxydes ou de scories dans l'acier réduisent fortement sa résistance à la corrosion.

Les impuretés contenues dans le milieu ambiant peuvent être adsorbées par la surface du métal et exercer une influence catalytique sur la corrosion qui devient plus ou moins rapide suivant les cas. Par exemple, la vitesse de corrosion de la plupart des aciers par l'eau de mer est beaucoup plus grande que par une eau de même teneur en

oxygène, mais ne renfermant pas de chlorures. Cela tient à ce que les ions chlorures, étant adsorbés à la surface du métal, empêchent la formation de couches protectrices.

Nous avons déjà signalé (voir § 100) que certains métaux sont, dans certaines conditions, passivés grâce à la formation à leur surface de couches constituées par de l'oxygène adsorbé et par un oxyde ou un sel du métal. L'existence de telles couches ainsi que leur structure exercent une influence notable sur la vitesse de corrosion du métal ; dans de nombreux cas l'existence de telles couches assure la protection du métal dont la corrosion est alors très lente. Dans l'air atmosphérique des couches passivantes se forment sur le chrome, le nickel, l'aluminium et le zinc.

Les cas les plus importants de la corrosion électrochimique sont les suivants : la corrosion par les eaux naturelles et les solutions, la corrosion atmosphérique, la corrosion au sol, la corrosion résultant d'une aération non uniforme et la corrosion par contact.

On désigne par *corrosion atmosphérique* la corrosion des métaux dans l'air humide à la température ambiante. La surface d'un métal exposé à l'air humide se trouve recouverte d'une pellicule d'eau contenant à l'état dissous différents gaz, en tout premier lieu l'oxygène. La vitesse de la corrosion atmosphérique dépend des conditions dans lesquelles elle se produit. Elle dépend notamment du taux d'humidité de l'air et de sa teneur en gaz formant avec l'eau des acides ($CO_2$, $SO_2$). Elle dépend aussi de l'état de surface du métal : la vitesse de la corrosion augmente rapidement lorsque la surface est rugueuse, qu'elle comporte des fentes microscopiques, des pores et toutes autres rugosités favorisant la condensation de l'eau.

La *corrosion au sol* détermine la destruction des conduits, des enveloppes des câbles électriques et des armatures métalliques des bâtiments se trouvant enfouis dans le sol. Le métal se trouve alors au contact de l'humidité contenue dans le sol qui renferme de l'air à l'état dissous. Suivant la composition des eaux souterraines, ainsi que la composition minéralogique et la structure du sol, la vitesse de corrosion varie dans de larges limites.

*Corrosion dans les conditions d'une aération non uniforme.* Ce type de corrosion s'observe lorsqu'une pièce ou une construction métallique se trouve au sein d'une solution où l'accès de l'oxygène dissous à différentes parties métalliques n'est pas le même. Là où l'accès de l'oxygène est réduit au minimum, le métal est corrodé beaucoup plus intensément que là où l'oxygène accède plus facilement. Ce caractère non uniforme de la corrosion s'interprète de la façon suivante. La réduction de l'oxygène suivant la réaction

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

exige que soient consommés des ions hydrogène, ce qui implique que la solution devient légèrement basique. Lorsque les métaux tels que

le fer se trouvent en contact d'une solution alcalinisée, ils se passivent plus facilement. De ce fait les parties aérées du métal passent à l'état passif et leur vitesse de corrosion diminue. Sur les régions non aérées le métal n'est pas passivé, il s'oxyde et ses ions passent en solution :

$$M = M^{z+} + ze^-$$

Ainsi dans le cas d'une aération non uniforme du métal, la réaction d'oxydo-réduction est spatialement séparée ; la réduction de l'oxygène s'effectue là où l'aération est plus forte et l'oxydation du métal là où l'accès de l'air est réduit. La localisation du processus d'oxydation conduit à une *corrosion locale*, c.-à-d. à une destruction accélérée du métal en certaines régions seulement. La corrosion locale se manifeste par l'apparition de piqûres dans le métal (« pits ») qui avec le temps peuvent traverser le métal de part en part. Il est parfois difficile de les mettre en évidence du fait du recouvrement de la surface par la calamine. Ce type de corrosion est particulièrement dangereux pour le bordé des navires, les équipements de l'industrie chimique et dans d'autres cas encore.

La *corrosion par contact* se développe lorsque deux métaux ayant des potentiels d'électrode différents sont en contact et qu'ils sont soit immergés dans l'eau, soit recouverts d'une pellicule d'eau résultant de la condensation de l'humidité de l'air. De même que dans le cas d'un métal comportant des inclusions d'un autre métal, les deux métaux en contact exercent l'un sur l'autre une action polarisante ; le métal de plus faible potentiel subit une polarisation anodique, et sa vitesse de corrosion auprès du point de contact avec l'autre métal s'accélère fortement.

La corrosion par contact se manifeste, par exemple, dans les systèmes de distribution de l'énergie thermique où des serpentins en cuivre sont associés à des éléments chauffants ou à des tubes en fer. Les pièces en fer subissent une intense corrosion à proximité de leurs points de contact avec le cuivre. Mais comme le rapport des potentiels d'électrode dépend non seulement de la nature des métaux mais aussi de la nature des substances dissoutes dans l'eau, de la température et d'autres conditions, la valeur de ce rapport ne correspond pas toujours aux positions respectives des métaux dans la série des potentiels. C'est ainsi que dans le cas du contact fer — zinc à la température ordinaire, c'est le zinc qui subit une corrosion intense, tandis qu'au contact de l'eau chaude la polarité des métaux se trouve inversée et c'est le fer qui se dissout.

Pour prévenir la corrosion électrochimique et protéger contre elle les constructions métalliques, on fait appel à différents procédés dont les plus importants sont :

1) utilisation d'alliages chimiquement résistants ;

2) protection des surfaces métalliques par des revêtements spéciaux;

3) traitements des milieux corrosifs;

4) procédés électrochimiques.

Les alliages chimiquement résistants les plus utilisés sont les aciers inoxydables renfermant jusqu'à 18 % de chrome et jusqu'à 10 % de nickel.

Les revêtements utilisés pour la protection des surfaces métalliques se subdivisent en revêtements métalliques, non métalliques et ceux qui résultent d'un traitement chimique ou électrochimique des surfaces elles-mêmes.

Les métaux utilisés pour les revêtements sont ceux dont la surface se recouvre de couches protectrices. Comme nous l'avons déjà signalé, ce sont le chrome, le nickel, le zinc, le cadmium, l'aluminium, l'étain et quelques autres encore. Beaucoup plus rarement on utilise des métaux ayant un grand potentiel d'électrode, tels l'argent et l'or. Pour réaliser le recouvrement par des métaux, on utilise différentes techniques, mais la plus importante est la galvanotechnique (voir § 103).

Les revêtements non métalliques sont les lacques, les peintures, les émaux, les résines phénol-formaldéhyde, etc. Pour assurer une protection de longue durée des métaux contre la corrosion atmosphérique on utilise surtout les peintures.

Les revêtements résultant d'un traitement chimique ou électrochimique de la surface du métal sont pour l'essentiel les couches superficielles d'oxydes ou de sels métalliques. Citons, par exemple, l'oxydation de l'aluminium (donnant lieu à la formation de pellicules stables d'oxyde), la phosphatation des aciers (couches protectrices constituées par des phosphates).

La méthode de traitement du milieu ambiant provoquant la corrosion n'est utilisable que si le métal à protéger est exploité dans un volume restreint de liquide. La méthode consiste à éliminer de la solution l'oxygène dissous (*désaération*) ou à y ajouter des substances anticorrosives dites *inhibiteurs* de corrosion. Suivant la nature du métal et de la solution, on utilise comme inhibiteurs de corrosion le nitrite de sodium, le chromate ou le bichromate de potassium, les phosphates de sodium, certains composés macromoléculaires, etc. L'action protectrice de ces différentes substances est déterminée par le fait que leurs molécules ou leurs ions sont adsorbés à la surface du métal et par leur action catalytique réduisent la vitesse de corrosion; certaines de ces substances (les chromates et les bichromates, par exemple) provoquent la passivation du métal.

Les méthodes de protection électrochimique se subdivisent en méthodes de protection cathodique et en méthodes des protecteurs. La méthode de *protection cathodique* consiste à brancher la construction ou la pièce métallique au pôle négatif d'une source d'énergie

électrique en la transformant ainsi en cathode d'un système artificiel dont l'anode est constituée par des morceaux de fer. Lorsque l'intensité du courant circulant dans le système est suffisante, l'oxydant subit une réduction sur la pièce à protéger et le processus d'oxydation est déplacé vers l'anode.

La *méthode des protecteurs* consiste à mettre en contact avec la pièce à protéger une grande feuille d'un métal plus actif qui est le protecteur. Dans le cas de pièces en acier on utilise en qualité de protecteur des feuilles de zinc ou d'un alliage à base de magnésium. Avec un bon contact entre le métal à protéger contre la corrosion (le fer) et le métal du protecteur (par exemple le zinc), ces métaux exercent l'un sur l'autre un effet de polarisation. Conformément aux positions respectives des métaux dans la série des potentiels, le fer subit une polarisation cathodique et le zinc une polarisation anodique. De ce fait le fer est le siège d'un processus de réduction de l'oxydant se trouvant dans l'eau (généralement il s'agit de l'oxygène) et c'est le zinc qui s'oxyde.

Aussi bien le procédé des protecteurs que celui de la protection cathodique sont utilisables dans les milieux bons conducteurs du courant électrique, par exemple dans l'eau de mer. Les protecteurs sont utilisés, par exemple, pour la protection contre la corrosion de la carène des navires. Il est bien évident que les frais occasionnés par la corrosion de la coque d'un navire marin, sa mise en cale et sa réparation sont beaucoup plus importants que le coût des protecteurs.

CHAPITRE XVII

# PREMIER GROUPE DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

## Les métaux alcalins

Les métaux du sous-groupe principal du premier groupe — *lithium*, *sodium*, *potassium*, *rubidium*, *césium* et *francium* — sont désignés sous le nom de *métaux alcalins*. Cette dénomination résulte de ce que les hydroxydes des deux principaux représentants de ce groupe, le sodium et le potassium, sont connus depuis longtemps sous le nom d'alcalis. C'est par électrolyse ignée de ces alcalis qu'en 1807 H. Davy a obtenu pour la première fois du sodium et du potassium libres.

La couche électronique externe des atomes des métaux alcalins comporte un seul électron. La couche électronique située juste au-dessous de la couche périphérique comporte dans l'atome de lithium deux électrons et huit électrons dans les atomes des autres métaux alcalins. Les atomes des métaux alcalins qui ne possèdent dans leur couche périphérique qu'un seul électron qui se trouve à une distance relativement grande du noyau atomique, sont susceptibles de céder facilement cet électron et se caractérisent donc par de faibles énergies d'ionisation (tableau 33). Les ions positifs à une charge qui apparaissent alors possèdent la structure électronique stable du gaz rare correspondant (l'ion lithium a la structure électronique de l'atome d'hélium, l'ion sodium celle de l'atome de néon, etc.). La facilité avec laquelle les atomes des métaux alcalins perdent leur électron périphérique en fait des représentants typiques des éléments métalliques; en effet leurs propriétés métalliques sont particulièrement marquées.

Etant donné que les atomes de tous les métaux alcalins, le lithium excepté, ont les mêmes structures électroniques de la couche externe et de la couche sous-jacente à celle-ci, leurs propriétés présentent de grandes similitudes, mais l'accroissement de la charge du noyau et du nombre total d'électrons des atomes, lorsqu'on progresse du haut de la colonne vers le bas, détermine une certaine différenciation des propriétés. Comme dans les autres groupes, cette variation des propriétés avec l'accroissement du numéro atomique se manifeste surtout par une plus grande facilité de libération de l'électron de valence et une accentuation des propriétés métalliques.

*Tableau 33*

**Propriétés des métaux alcalins**

| | Li | Na | K | Rb | Cs | Fr |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Structure de la couche externe de l'atome | $2s^1$ | $3s^1$ | $4s^1$ | $5s^1$ | $6s^1$ | $7s^1$ |
| Rayon de l'atome, nm | 0,155 | 0,189 | 0,236 | 0,248 | 0,268 | 0,280 |
| Energie d'ionisation $E \rightarrow E^+$, eV | 5,39 | 5,14 | 4,34 | 4,18 | 3,89 | ... |
| Rayon de l'ion $E^+$, nm | 0,068 | 0,098 | 0,133 | 0,149 | 0,165 | 0,178 |
| Enthalpie standard d'atomisation du métal à 25 °C, kJ par mole d'atomes | 150,8 | 91,7 | 90,3 | 82,0 | 78,1 | ... |
| Densité, g/cm³ | 0,53 | 0,97 | 0,86 | 1,53 | 1,90 | 2,1 à 2,4 |
| Température de fusion, °C | 179 | 97,8 | 63,55 | 38,8 | 28,5 | 20 env. |
| Température d'ébullition, °C | 1350 | 883 | 776 | 705 | 690 | 620 |
| Valeur standard du potentiel d'électrode du processus $E^+ + e^- =$ $= E$, V | −3,045 | −2,714 | −2,924 | −2,925 | −2,923 | |

**197. Etat naturel, préparation et propriétés des métaux alcalins.** Du fait de leur forte oxydation à l'état naturel, les métaux alcalins n'existent qu'à l'état de composés. Le sodium et le potassium sont des éléments assez répandus dans la nature, leur teneur dans l'écorce terrestre est d'environ 2 % (en masse). Ces deux métaux entrent dans la composition de différents minéraux et roches siliceuses. Le chlorure de sodium est contenu dans l'eau de mer et existe en gisements importants de sel gemme dans différentes parties du globe. Les couches supérieures de ces gisements renferment parfois d'assez grandes quantités de potassium, principalement sous forme de chlorure ou de sels doubles avec le sodium ou le magnésium. Mais on ne connaît que peu de gisements importants de sels de potassium; les plus importants se trouvent à Solikamsk en U.R.S.S., à Stassfurt en R.D.A. et en Alsace. Au Chili existent des gisements de salpêtre sodique. L'eau de nombreux lacs renferme du carbonate de sodium. Enfin on trouve d'énormes quantités de sulfate de sodium dans le golf de Kara-Bogaz-Gol de la mer Caspienne, qui, pendant l'hiver, se dépose en couches épaisses sur le fond marin.

Le lithium, le rubidium et le césium sont beaucoup moins répandus. Le lithium est le plus répandu des trois, mais les minerais qui le renferment n'existent que rarement en masses importantes. On trouve de petites quantités de rubidium et de césium dans certains minerais de lithium.

Tous les isotopes connus du francium sont radioactifs et se désintègrent rapidement. C'est l'isotope $^{223}Fr$ qui fut découvert tout d'abord par M. Perey en 1939. Il apparaît lors de la désintégration de l'actinium et n'existe à l'état naturel qu'en quantités infimes. Actuellement on prépare de petites quantités de francium par voie artificielle.

On prépare le sodium et le lithium par électrolyse ignée de leurs composés et le potassium par réduction de KOH ou KCl fondu par le sodium ; le rubidium et le césium s'obtiennent par réduction de leurs chlorures par le calcium.

Tous les métaux alcalins cristallisent en formant un réseau cubique centré. Ils ont un éclat métallique qui est bien visible sur une coupe fraîche du métal. A l'air la surface métallique brillante se ternit par oxydation.

La dureté des métaux alcalins est négligeable ; ils ont de faibles densités et des points de fusion et d'ébullition peu élevés. C'est le lithium qui a la plus petite densité et c'est le francium qui a le point de fusion le plus bas (voir tableau 33).

Les données du tableau 33 montrent que les propriétés des métaux alcalins varient de façon monotone lorsqu'on passe du lithium au césium. Ces variations de propriétés sont la conséquence de l'augmentation de la masse et du rayon des atomes lorsqu'on progresse dans le sous-groupe de haut en bas. L'augmentation de la masse des atomes détermine celle de la densité. L'augmentation du rayon atomique donne lieu à l'affaiblissement des forces d'attraction s'exerçant entre les atomes, ce qui explique l'abaissement des températures de fusion et d'ébullition, ainsi que de l'énergie d'atomisation des métaux et de l'énergie d'ionisation de leurs atomes à mesure que l'on progresse du lithium au césium. Quant aux valeurs standards des potentiels d'électrode des métaux alcalins, leur variation dans la série Li — Cs n'est pas aussi régulière. Nous avons expliqué au § 100 que la raison de cette irrégularité tient à ce que les potentiels d'électrode dépendent de plusieurs facteurs dont les variations sont différentes lorsqu'on passe d'un élément à un autre d'un même sous-groupe.

Au point de vue chimique les métaux alcalins sont des éléments particulièrement actifs. Leur grande activité chimique est déterminée en premier lieu par les faibles valeurs des énergies d'ionisation de leurs atomes, donc par la facilité avec laquelle ils perdent leurs électrons de valence. Comme l'énergie d'ionisation diminue

dans le sens Li — Cs (cf. tabl. 33), il est évident que l'activité chimique augmente dans le même sens.

Tous les métaux alcalins se combinent énergiquement avec l'oxygène. Le rubidium et le césium s'enflamment spontanément à l'air; le lithium, le sodium et le potassium s'enflamment lorsqu'on les chauffe modérément. Il est à noter que seule la combustion du lithium conduit à la formation de l'oxyde normal $Li_2O$, tandis que tous les autres métaux alcalins forment par combustion des peroxydes: $Na_2O_2$, $KO_2$, $RbO_2$, $CsO_2$.

Les métaux alcalins réagissent tout aussi énergiquement avec les halogènes, notamment avec le chlore et le fluor.

Dans la série des potentiels d'électrode les métaux alcalins occupent des positions se trouvant bien au-dessus de celle de l'hydrogène; aussi déplacent-ils l'hydrogène de la molécule d'eau en donnant naissance à des bases fortes, par exemple:

$$2K + 2HOH = 2KOH + H_2 \uparrow$$

Puisque dans leurs réactions chimiques les atomes des métaux alcalins perdent facilement leurs électrons de valence, ils se comportent comme des réducteurs énergiques; leur aptitude à se comporter en réducteurs est tellement grande qu'ils peuvent même réduire les atomes d'hydrogène en les transformant en ions négatifs $H^-$. Aussi, en chauffant les métaux alcalins dans un courant d'hydrogène, on obtient des hydrures tels que

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

Les hydrures des métaux alcalins ont une structure ionique, le métal se comporte en cation et l'hydrogène en anion.

La plupart des sels des métaux alcalins sont fortement solubles dans l'eau. Sont peu solubles les sels suivants: LiF, $Li_2CO_3$, $Li_3PO_4$, $Na[Sb(OH)_6]$, $KClO_4$, $K_2[PtCl_6]$, $Rb_2[PtCl_6]$, $RbClO_4$ et $CsClO_4$.

Si on introduit dans la flamme d'un brûleur à gaz un sel d'un métal alcalin, ce sel se décompose et les vapeurs du métal libéré confèrent à la flamme une couleur caractéristique. Le lithium colore la flamme en rouge carmin, le sodium en jaune et le potassium en violet. Ce procédé permet de déceler la présence de ces éléments dans une prise d'essai.

Les métaux alcalins et leurs composés trouvent de nombreuses applications techniques. Le lithium est utilisé en technique nucléaire; l'isotope $^6Li$ constitue la source industrielle pour la production du tritium et l'isotope $^7Li$ est utilisé comme échangeur de chaleur dans les réacteurs à uranium. La grande aptitude du lithium à se combiner à l'hydrogène, à l'azote, à l'oxygène et au soufre est mise à profit en métallurgie pour éliminer des métaux et alliages les traces de ces éléments. LiF et LiCl entrent dans la composition des flux utilisés pour la fusion des métaux et la soudure de l'aluminium et du magné-

sium. Le lithium et ses composés sont utilisés comme carburant des fusées. Les lubrifiants contenant des composés du lithium conservent leurs propriétés entre —60 °C et +150 °C. L'hydroxyde de lithium fait partie de l'électrolyte des accumulateurs alcalins (voir § 244) et contribue à augmenter de 2 à 3 fois leur durée d'exploitation. Le lithium trouve également des applications en céramique, en verrerie ainsi que dans d'autres branches de l'industrie chimique. Par l'ampleur de ses applications techniques, le lithium est un des plus importants métaux rares.

Le césium et le rubidium sont utilisés pour la fabrication des cellules photoélectriques. Dans ces dispositifs transformant l'énergie rayonnante en énergie électrique grâce à l'effet photoélectrique (§ 22) on met en œuvre l'aptitude des atomes de césium et de rubidium à libérer les électrons de valence sous l'action de l'énergie rayonnante incidente.

Cependant ce sont le sodium, le potassium et leurs composés qui trouvent le plus d'applications.

**198. Le sodium.** On prépare le sodium métallique par électrolyse ignée du chlorure de sodium que l'on additionne de chlorure de calcium pour abaisser son point de fusion.

A l'état fondu les chlorures de sodium et de calcium sont miscibles en toutes proportions, tandis qu'à l'état solide leur solubilité mutuelle est nulle. Par suite le diagramme d'état du système NaCl — —$CaCl_2$ est du type eutectique simple, analogue au diagramme représenté sur la figure 148. Le mélange eutectique fond à 505 °C, donc près de 300 °C au-dessous du point de fusion de NaCl.

Le sodium est un métal blanc argenté; il est tellement mou qu'il se laisse couper au couteau. Vu sa facilité d'oxydation à l'air, on le conserve dans du pétrole.

Les principaux domaines d'applications du sodium sont l'énergétique atomique, la métallurgie et l'industrie de la synthèse organique. En énergétique atomique le sodium et ses alliages avec le potassium sont utilisés pour le transfert de la chaleur. L'alliage Na—K à 77,2 % (en masse) de potassium reste à l'état fondu dans un large intervalle de température (température de fusion —12,8 °C), possède un grand coefficient de transfert de la chaleur et ne réagit pas avec la plupart des matériaux de construction ni à la température ambiante, ni aux températures plus élevées. En métallurgie on utilise le sodium pour obtenir par réduction de leurs composés nombre de métaux réfractaires, et en réduisant KOH on prépare le potassium métallique. Le sodium est utilisé comme élément d'alliage du plomb afin d'augmenter sa résistance mécanique. Dans l'industrie de la synthèse organique le sodium sert à préparer de nombreuses substances; il est également utilisé comme catalyseur dans la fabrication de certains polymères organiques.

Le sodium forme avec le mercure un alliage solide (*amalgame de sodium*) qui est un réducteur plus doux que le sodium pur.

Les principaux composés du sodium avec l'oxygène sont l'oxyde $Na_2O$ et le peroxyde $Na_2O_2$.

L'*oxyde de sodium* $Na_2O$ peut être préparé en faisant passer au-dessus du sodium porté à 180 °C un courant d'oxygène en quantité limitée ou en chauffant le sodium métallique avec du peroxyde de sodium :

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

L'oxyde de sodium réagit intensément avec l'eau en formant de l'hydroxyde et en dégageant une grande quantité de chaleur :

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

Le *peroxyde de sodium* $Na_2O_2$ se forme lors de la combustion du sodium à l'air ou dans l'oxygène. Dans l'industrie on le prépare en chauffant le sodium fondu dans un courant d'air débarrassé de $CO_2$. Le produit formé présente une coloration jaunâtre due à la présence de petites quantités de $NaO_2$, appelé *hyperoxyde* de sodium.

Le peroxyde de sodium est un oxydant énergique. Nombre de composés organiques s'enflamment à son contact.

Lorsqu'on dissout avec précaution le peroxyde de sodium dans de l'eau froide, on obtient une solution contenant de l'hydroxyde de sodium et du peroxyde d'hydrogène. L'interaction du peroxyde de sodium avec l'eau consiste en l'hydrolyse du sel formé par un acide faible — le peroxyde d'hydrogène et une base forte — l'hydroxyde de sodium :

$$Na_2O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + 2NaOH$$

ou

$$O_2^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + 2OH^-$$

Si on chauffe la solution obtenue, le peroxyde d'hydrogène se décompose et de l'oxygène est libéré.

Lorsqu'on soumet le peroxyde de sodium à l'action d'acides dilués, on obtient également du peroxyde d'hydrogène, par exemple :

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = H_2O_2 + Na_2SO_4$$

ou

$$O_2^{2-} + 2H^+ = H_2O_2$$

On utilise le peroxyde de sodium pour le blanchiment des tissus, de la laine, de la soie, etc. L'interaction du peroxyde de sodium avec le bioxyde de carbone

$$2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$$

est à la base de l'utilisation du peroxyde de sodium pour la régénération de l'air dans des locaux clos.

L'*hydroxyde de sodium* NaOH se présente sous forme de cristaux blancs très hygroscopiques qui fondent à 320 °C. Etant donné l'action corrosive qu'exerce NaOH sur les tissus, le cuir, le papier et les autres substances organiques, on le désigne aussi sous le nom de *soude caustique*, dénomination souvent utilisée en technique.

L'hydroxyde de sodium se dissout dans l'eau en dégageant une grande quantité de chaleur résultant de la formation de nombreux hydrates.

On doit conserver l'hydroxyde de sodium dans des récipients bien bouchés afin d'éviter qu'il n'absorbe le $CO_2$ de l'air et ne se transforme en carbonate de sodium.

Le principal procédé de préparation de l'hydroxyde de sodium est l'électrolyse d'une solution aqueuse de NaCl. Au cours de l'électrolyse, sur la cathode viennent se décharger les ions hydrogène et tout autour de la cathode s'accumulent les ions sodium et hydroxyles, ce qui correspond à la formation de l'hydroxyde de sodium; à l'anode se dégage le chlore. Il importe que les produits de l'électrolyse ne viennent pas en contact, car l'hydroxyde de sodium réagit facilement avec le chlore en donnant du chlorure et de l'hypochlorite de sodium :

$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaClO + H_2O$$

Pour empêcher la pénétration du chlore dans la solution d'hydroxyde de sodium, on utilise le plus souvent le *procédé* dit *à diaphragme*, où les espaces cathodique et anodique sont séparés l'un de l'autre par une paroi en amiante ou un autre matériau poreux (c'est le diaphragme). Dans les électrolyseurs utilisant ce montage (fig. 155), le diaphragme vertical *1* qui se trouve adossé à une cathode perforée en acier *2*, isole l'espace anodique *3* de l'espace cathodique *4* et empêche ainsi que les produits de l'électrolyse se mélangent. Les anodes sont des tiges en graphite *5*. Au cours de l'électrolyse l'espace anodique est continuellement alimenté en solution de NaCl, tandis que de l'espace cathodique on évacue une solution contenant du chlorure de sodium et de l'hydroxyde de sodium. Lorsque cette solution est soumise à l'évaporation, le chlorure de sodium cristallise et il subsiste une solution contenant presque exclusivement de l'hydroxyde. On sépare cette solution et on l'évapore jusqu'à évacuation complète de l'eau. L'hydroxyde solide obtenu est fondu puis mis en forme. Les produits secondaires de cette fabrication sont le chlore et l'hydrogène.

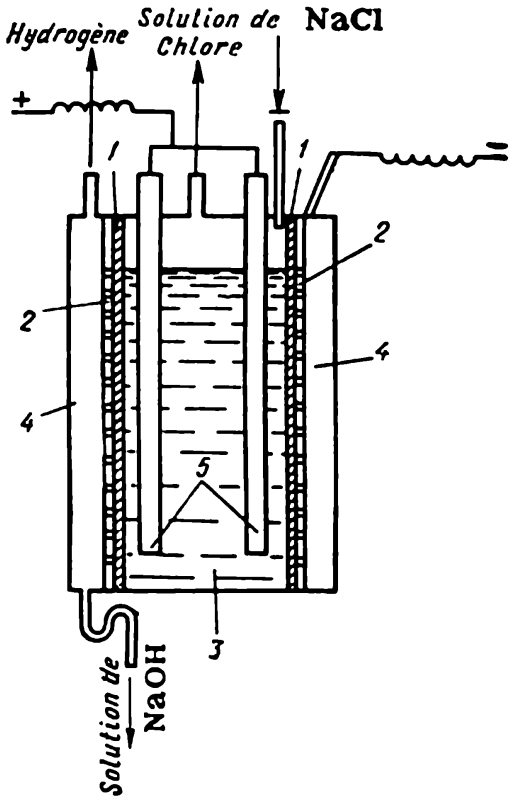



Fig. 155. Schéma d'un électrolyseur à diaphragme vertical :
*1* — diaphragme ; *2* — cathode ; *3* — espace anodique ; *4* — espace cathodique ; *5* — anodes.

Dans le cas où l'électrolyse du chlorure de sodium s'effectue avec une cathode en mercure métallique, le processus est le suivant. Comme la surtension du dégagement de l'hydrogène sur du mercure est très importante, sur la cathode se déchargent non pas les ions hydrogène mais les ions sodium. Le sodium libéré se dissout dans le mercure en formant un amalgame de sodium. On décompose cet amalgame par de l'eau chaude; il se forme alors de l'hydroxyde de sodium, de l'hydrogène qui se dégage et du mercure métallique. L'utilisation d'une cathode en mercure permet d'obtenir de l'hydroxyde de sodium pur, ne renfermant pas de chlorure de sodium.

Outre le procédé électrolytique, on prépare aussi l'hydroxyde de sodium par l'ancien procédé consistant à faire bouillir une solution de carbonate de sodium et d'hydroxyde de calcium:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

Lorsque la réaction est achevée, on décante la solution et après évaporation de l'eau on fond l'hydroxyde de sodium obtenu.

L'hydroxyde de sodium est un des plus importants produits de l'industrie chimique: de grandes quantités sont consommées pour la purification des produits pétroliers; il est largement utilisé dans la savonnerie, les industries papetière, textile, ainsi que dans la fabrication des fibres synthétiques.

Le sodium forme des sels avec tous les acides connus. Les sels les plus importants ont été caractérisés lors de l'étude des propriétés des acides les plus importants. Nombreux sont les sels de sodium qui forment des hydrates cristallins comportant d'assez grandes quantités d'eau de cristallisation (par exemple $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \times \times 10H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$).

Dans l'organisme de l'homme le sodium, sous forme de sels solubles (principalement de chlorure, de phosphate et de bicarbonate), se trouve pour l'essentiel dans les liquides extracellulaires — le plasma du sang, la lymphe, le suc intestinal. La pression osmotique du plasma du sang est régulée essentiellement par sa teneur en chlorure de sodium.

**199. Le potassium.** Le potassium ressemble beaucoup au sodium aussi bien par son aspect que par ses propriétés physiques et chimiques; il est cependant encore plus actif que le sodium. Il a une couleur blanc argenté, s'oxyde rapidement à l'air et réagit intensément avec l'eau en dégageant de l'hydrogène.

L'*hydroxyde de potassium* ou *potasse caustique* KOH s'obtient par un procédé analogue à celui utilisé pour NaOH, c'est-à-dire par électrolyse d'une solution de chlorure de potassium. Bien que ses effets chimiques soient similaires à ceux de NaOH, on l'utilise beaucoup plus rarement vu son coût élevé.

Les sels de potassium ressemblent aux sels de sodium mais en général ils cristallisent des solutions sans eau de cristallisation.

Le potassium est un des éléments nécessaires en quantités importantes pour le développement des plantes. Bien que le sol contien-

ne de nombreux sels de potassium, ceux-ci sont emportés en quantités importantes avec les plantes récoltées. Le lin, le chanvre et le tabac en consomment le plus.

Dans les plantes, le potassium se trouve surtout dans les tiges; aussi l'utilisation comme engrais du fumier mélangé à la paille compense partiellement les pertes en potassium. Mais comme les tiges des plantes citées sont utilisées à des fins industrielles, le sol perd la majeure partie du potassium et il faut introduire dans le sol des engrais à base de potassium.

Pour la fabrication des engrais potassiques on utilise les gisements naturels des sels de potassium. En U.R.S.S., les gisements les plus importants se trouvent dans la région de Solikamsk. On trouve d'importantes couches de sels de potasse — la *carnallite* $KCl \times \times MgCl_2 \cdot 6H_2O$ et la *sylvinite* $KCl \cdot NaCl$ dans une région s'étendant entre le fleuve Kama et l'Oural. D'autres gisements se trouvent dans la région de Saratov et en Ukraine occidentale. Les réserves de l'U.R.S.S. en sels potassiques sont les plus importantes du monde.

On utilise aussi en qualité d'engrais potassiques certaines substances naturelles ou les produits de leur traitement. On utilise surtout la sylvinite; les produits industriels utilisés sont le chlorure et le sulfate de potassium. On utilise parfois les cendres des combustibles végétaux où le potassium se trouve à l'état de carbonate.

Comme le sodium, le potassium forme des sels avec tous les acides. Les sels les plus importants ont été décrits dans les paragraphes consacrés aux acides correspondants.

Tout comme le sodium le potassium se trouve dans tous les tissus de l'organisme humain. Mais à la différence du sodium, le potassium se trouve surtout à l'intérieur des cellules. L'ion potassium joue un rôle important dans différents processus physiologiques et biologiques, par exemple, dans la transmission des impulsions nerveuses. Pour le fonctionnement normal du cœur il faut que le sang contienne une concentration déterminée de potassium. Le potassium est introduit dans l'organisme surtout par les éléments végétaux; un homme adulte doit consommer par jour 2 à 3 grammes de potassium.

## Sous-groupe du cuivre

Le sous-groupe du cuivre comporte trois éléments: le *cuivre*, l'*argent* et l'*or*. Comme les atomes des métaux alcalins, les atomes de ces trois éléments contiennent un seul électron dans leurs couches électroniques périphériques. Mais la couche se trouvant immédiatement au-dessous de la couche de valence contient dix-huit électrons. La structure des deux couches électroniques externes des atomes de ces éléments peut être décrite par la formule $(n-1)\,s^2\,(n-1)p^2 \times \times (n-1)\,d^{10}ns^1$ (où $n$ est le numéro d'ordre de la période dans laquelle

se trouve l'élément). Tous les éléments de ce sous-groupe sont les avant-derniers termes des décades des *éléments d*. Comme le montre la formule ci-dessus, leurs atomes contiennent sur leur sous-niveau $(n-1)\,d$ non pas 9 mais 10 électrons. Cela tient à ce que la structure $(n-1)\,d^{10}s^1$ est plus stable que la structure $(n-1)\,d^9s^2$ (voir § 31).

Dans le tableau 34 on a rassemblé quelques constantes physiques caractérisant les éléments du sous-groupe du cuivre.

*Tableau 34*

**Propriétés du cuivre, de l'argent et de l'or**

| | Cu | Ag | Au |
|---|---|---|---|
| Structure des couches électroniques externes des atomes | $3s^23p^63d^{10}4s^1$ | $4s^24p^64d^{10}5s^1$ | $5s^25p^65d^{10}6s^1$ |
| Rayon atomique, nm | 0,128 | 0,144 | 0,144 |
| Energie d'ionisation $E \rightarrow E^+$, eV | 7,73 | 7,57 | 9,23 |
| Rayon de l'ion $E^+$, nm | 0,098 | 0,113 | 0,137 |
| Valeur standard de l'enthalpie d'atomisation du métal à 25 °C, kJ par mole d'atomes | 339 | 286 | 354 |
| Densité, g/cm³ | 8,96 | 10,5 | 19,3 |
| Température de fusion, °C | 1083 | 960,5 | 1063 |
| Température d'ébullition, °C | 2543 | 2167 | 2880 |
| Valeur standard du potentiel d'électrode du processus $E^+ + e^- = E$, V | 0,520 | 0,799 | 1,692 |

La comparaison des données du tableau 34 avec celles du tableau 33 relatives aux métaux alcalins montre que les rayons des atomes de cuivre, d'argent et d'or sont plus petits que les rayons des atomes des métaux du sous-groupe principal. C'est ce qui détermine des densités plus grandes, des températures de fusion et des enthalpies d'atomisation plus élevées de ces métaux. Etant plus petits leurs atomes peuvent former un édifice cristallin plus dense, et donc les forces d'attraction mutuelle des atomes y sont plus importantes.

Le faible rayon des atomes de ces métaux est également la cause d'énergies d'ionisation plus grandes que dans le cas des atomes des métaux alcalins. La conséquence en est une plus grande disparité dans les propriétés chimiques des métaux de ces deux sous-groupes. Les éléments du sous-groupe du cuivre sont des métaux peu actifs. Ils s'oxydent difficilement et leurs ions se laissent réduire facilement; ils sont incapables de décomposer l'eau et leurs hydroxydes sont des bases relativement faibles. Dans la série des potentiels d'électrode ils se situent après l'hydrogène. Cependant leur couche électronique à 18 électrons, qui dans les atomes d'autres éléments est

parfaitement stable, ne l'est pas tout à fait ici et elle est susceptible de perdre des électrons. Ainsi le cuivre peut former à côté des cations monovalents des cations bivalents qui sont tout aussi typiques. De même pour l'or le degré d'oxydation +3 est plus fréquent que le degré +1. Dans ses composés usuels l'argent a un degré d'oxydation +1, mais on en connaît d'autres où son degré d'oxydation est égal à +2 et +3.

**200. Le cuivre.** La teneur totale de l'écorce terrestre en cuivre est relativement petite (0,01 % en masse), mais dans la nature on le trouve plus souvent à l'état natif que les autres métaux, les blocs de métal natif atteignant des dimensions importantes. C'est son existence à l'état natif ainsi que la facilité de son usinage qui déterminèrent son utilisation par l'homme avant tout autre métal.

Actuellement on extrait le cuivre des minerais. Selon la nature des composés constituants, les minerais sont subdivisés en minerais d'oxydes et minerais sulfureux. Ce sont ces derniers qui sont les plus importants, puisqu'ils fournissent 80 % du cuivre produit.

Les principaux minéraux entrant dans la composition des minerais de cuivre sont: la *chalcosine* $Cu_2S$, la *chalcopyrite* ou *pyrite de cuivre* $CuFeS_2$ et la *malachite* $(CuOH)_2CO_3$.

En U.R.S.S. on trouve d'importants gisements de minerais de cuivre dans l'Oural, au Kazakhstan et dans la Transcaucasie.

En général les minerais de cuivre renferment beaucoup de roches stériles, de sorte qu'une extraction directe du cuivre n'est pas avantageuse. Aussi dans la métallurgie du cuivre un rôle important revient à l'enrichissement des minerais (surtout par flottation), ce qui permet d'exploiter des minerais pauvres.

L'extraction du cuivre des minerais sulfureux naturels ou enrichis est d'une technologie compliquée. En général elle comporte les opérations suivantes: un grillage, une fusion, une conversion et le raffinage au feu et par électrolyse. Au cours du grillage la plupart des sulfures des métaux étrangers sont transformés en oxydes. L'impureté principale des minerais de cuivre, la pyrite $FeS_2$, se transforme ainsi en oxyde $Fe_2O_3$. Les gaz qui se dégagent lors du grillage contiennent du $SO_2$ et on les utilise pour la fabrication d'acide sulfurique.

Les oxydes de fer, de zinc et d'autres métaux se séparent à la fusion sous forme de laitier. Le produit principal de la fusion — la matte liquide ($Cu_2S$ avec des traces de FeS) est dirigé vers le convertisseur où on fait passer à travers la matte liquide un courant d'air. Ce processus s'accompagne d'un dégagement de bioxyde de soufre et fournit du cuivre brut.

Pour récupérer les impuretés de valeur (Au, Ag, Te, etc.) et se débarrasser d'impuretés gênantes, le cuivre brut est soumis d'abord à un raffinage au feu, puis à un raffinage électrolytique. Dans le raffinage au feu le cuivre liquide est saturé en oxygène. Dans ces conditions les impuretés de fer, zinc, cobalt sont oxydées et se séparent dans le laitier, tandis que le cuivre est mis en forme. Les feuillards ainsi obtenus servent d'anodes dans le raffinage électrolytique (cf. § 103).

Le cuivre pur est un métal ductile de couleur rosée qui se laisse facilement laminer en feuilles minces. Il est bon conducteur de la

chaleur et de l'électricité, ne le cédant de ce point de vue qu'à l'argent. Dans l'air sec le cuivre ne s'altère presque pas, se recouvrant d'une mince pellicule d'oxyde (lui conférant une couleur plus foncée) qui le protège d'une oxydation plus poussée. Mais si l'air renferme de l'humidité et du bioxyde de carbone, le cuivre se couvre d'une couche verdâtre de carbonate basique de cuivre (ou vert-de-gris) $(CuOH)_2CO_3$ Lorsqu'on chauffe le cuivre à l'air entre 200 et 375 °C, il s'oxyde jusqu'à l'oxyde de cuivre (II) CuO de couleur noire. A plus haute température il se forme à sa surface une double couche de calamine: la couche externe est de l'oxyde de cuivre (II) et la couche sous-jacente est de l'oxyde de cuivre (I) $Cu_2O$ de couleur rouge.

Grâce à ses bonnes propriétés de conductibilité thermique et électrique, à sa malléabilité, à son aptitude à la fonderie, à sa haute résistance à la rupture et à sa bonne tenue chimique, le cuivre trouve de nombreuses applications techniques.

De grandes quantités de cuivre électrolytique (près de 40 % de la production totale) sont utilisées pour la fabrication de fils et de câbles électriques. Divers équipements industriels sont fabriqués en cuivre (chaudières, alambics de distillation, etc.).

On utilise largement les alliages de cuivre dans la construction mécanique, en électrotechnique et dans diverses autres branches de l'industrie. Les principaux alliages sont: les *laitons* (alliages de cuivre et de zinc), les alliages *cuivre-nickel* et les *bronzes*.

Le laiton contient jusqu'à 45 % de zinc. On distingue les laitons *ordinaires* et les laitons *spéciaux*. Les laitons spéciaux contiennent en plus du cuivre et du zinc encore d'autres métaux tels que le fer, l'aluminium, l'étain, le silicium. Les laitons trouvent de nombreuses applications, par exemple dans la fabrication des tubes des condensateurs et des radiateurs, de diverses pièces mécaniques, notamment pour les montres. Certains laitons spéciaux présentent une bonne résistance à la corrosion dans l'eau de mer et sont utilisés dans la construction navale. Le laiton à grande teneur en cuivre, le *tombac*, qui par son aspect ressemble à l'or, est utilisé en orfèvrerie et en décoration.

Les alliages cuivre-nickel se subdivisent en alliages de construction et en alliages pour emplois électrotechniques. Au nombre des premiers on trouve le *cupronickel* et les *maillechorts*. Les cupronickels contiennent 20 à 30 % de nickel et de petites quantités de fer et de manganèse; les maillechorts contiennent 5 à 35 % de nickel et 13 à 45 % de zinc. Du fait de leur bonne résistance à la corrosion, notamment par l'eau de mer, les cupronickels sont largement utilisés dans la construction navale et la construction énergétique. On les utilise pour fabriquer des radiateurs, des conduits, des distillateurs pour la production d'eau douce à partir de l'eau de mer. Aux cupronickels à usage électrotechnique se rapportent notamment le *constantan* (40 % de Ni, 1,5 % de Mn) et la *manganine* (3 % de Ni,

12 % de Mn) qui ont un faible coefficient thermique de résistivité électrique et servent à la fabrication de résistances étalonnées, ainsi que l'alliage *copel* (43 % de Ni, 0,5 % de Mn) utilisé pour la fabrication de couples thermoélectriques.

Les bronzes sont classés d'après la nature du principal élément d'alliage (après le cuivre) en bronzes à l'étain, à l'aluminium, bronzes siliciés, etc. Les bronzes à l'étain sont les alliages les plus anciennement connus, qui pendant des siècles étaient les alliages les plus utilisés. Actuellement leur utilisation dans la construction mécanique tend à diminuer. Les bronzes à l'aluminium (5 à 10 % d'Al avec addition de Fe, Mn, Ni) sont utilisés plus largement. Les bronzes au béryllium ont une grande résistance mécanique et on les utilise pour la fabrication des ressorts et des pièces importantes.

Tous les alliages de cuivre présentent une bonne résistance à la corrosion atmosphérique.

Au point de vue chimique le cuivre est un métal peu actif. Cependant il réagit avec les halogènes dès la température ordinaire; il réagit avec le chlore humide en formant le chlorure $CuCl_2$. Nous avons déjà mentionné son interaction avec l'oxygène. A chaud le cuivre se combine au soufre en donnant le sulfure $Cu_2S$.

Comme dans la série des potentiels d'électrode, le cuivre se trouve au-dessous de l'hydrogène, il ne peut le déplacer dans les acides. Aussi l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué n'attaquent pas le cuivre. Mais en présence d'oxygène le cuivre se dissout dans ces acides en donnant des sels:

$$2Cu + 4HCl + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$$

Les composés de cuivre volatils confèrent à la flamme des brûleurs à gaz une couleur bleu-vert.

On connaît des composés où le cuivre a des degrés d'oxydation égaux à 1, 2 et 3. On peut considérer ces composés comme dérivant des oxydes $Cu_2O$, $CuO$ et $Cu_2O_3$.

En règle générale les composés de cuivre (I) sont moins stables que les composés de cuivre (II). L'oxyde $Cu_2O_3$ et ses dérivés sont fort instables.

*Composés de cuivre* (I). L'*oxyde de cuivre* (I) $Cu_2O$ existe à l'état naturel sous forme de *cuprite*. On peut préparer cet oxyde en chauffant une solution d'un sel de Cu (II) avec un hydroxyde alcalin ou un réducteur énergique tel que la formaline ou le glucose. A chaud apparaît un précipité rouge d'oxyde de cuivre (I).

Accouplé au cuivre métallique, l'oxyde $Cu_2O$ est utilisé dans les redresseurs de courant alternatif.

Lorsqu'on fait agir l'acide chlorhydrique sur $Cu_2O$, on obtient une solution incolore de *chlorure de cuivre* (I) CuCl. Lorsqu'on dilue cette solution avec de l'eau, le chlorure de cuivre (I) précipite sous forme d'une masse blanche volumineuse qui est insoluble dans l'eau. Le chlorure de cuivre (I) peut également être préparé en faisant bouillir une solution de chlorure de cuivre (II) $CuCl_2$ avec du cuivre métallique en milieu chlorhydrique:

$$CuCl_2 + Cu = 2CuCl$$

*Composés de cuivre* (II). L'*oxyde de cuivre* (II) CuO est une substance de couleur noire qui existe à l'état naturel (par exemple le minéral *ténorite*). On l'obtient aisément par calcination du carbonate basique de cuivre $(CuOH)_2CO_3$ ou du nitrate de cuivre (II) $Cu(NO_3)_2$. L'oxyde de cuivre (II) manifeste des propriétés d'oxydant. Lorsqu'on le chauffe avec des substances organiques, celles-ci sont oxydées par le CuO, le carbone étant transformé en bioxyde de carbone et l'hydrogène en eau ; l'oxyde de cuivre (II) est, lui, réduit à l'état de cuivre métallique. Cette réaction est mise en pratique dans l'analyse élémentaire des substances organiques en vue de la détermination de leur teneur en carbone et en hydrogène.

L'*hydroxyde de cuivre* (II) $Cu(OH)_2$ se laisse précipiter en solutions des sels de cuivre (II) sous forme d'une masse gélatineuse de couleur bleu clair par action d'hydroxydes alcalins. Même se trouvant recouvert d'eau, il se décompose au chauffage en donnant l'oxyde de cuivre (II) de couleur noire.

L'hydroxyde de cuivre (II) $Cu(OH)_2$ est une base très faible. Aussi les solutions des sels de cuivre (II) présentent le plus souvent une réaction acide, tandis qu'avec des acides faibles le cuivre forme des sels basiques.

Les principaux sels de cuivre (II) sont les suivants.

Le *sulfate de cuivre* (II) $CuSO_4$ se présente à l'état anhydre comme une poudre blanche qui bleuit par absorption d'eau. C'est pour cela qu'on l'utilise pour déceler la présence de traces d'eau dans les liquides organiques. Les solutions aqueuses du sulfate de cuivre ont une coloration bleue caractéristique. Cette coloration est propre aux ions $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, aussi toutes les solutions diluées des sels de cuivre (II) présentent cette coloration, à moins qu'il ne s'y trouve des anions ayant une autre coloration propre. A partir de ses solutions aqueuses le sulfate de cuivre cristallise avec cinq molécules d'eau en formant des cristaux transparents de couleur bleue. Ces cristaux portent le nom de *vitriol bleu* (voir § 130).

Le *chlorure de cuivre* (II) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ se présente sous forme de cristaux vert foncé facilement solubles dans l'eau. Les solutions de $CuCl_2$ fortement concentrées ont une coloration verte, tandis que les solutions diluées sont d'une couleur bleu pâle.

Le *nitrate de cuivre* (II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ s'obtient par dissolution du cuivre dans l'acide nitrique. Au chauffage les cristaux bleus du nitrate de cuivre (II) commencent par perdre leur eau de cristallisation, puis se décomposent aisément en dégageant de l'oxygène et du bioxyde d'azote brun et en se transformant en oxyde de cuivre (II).

Le *carbonate basique de cuivre* (II) $(CuOH)_2CO_3$ existe à l'état naturel sous forme du minéral malachite qui a une belle couleur vert émeraude. On le prépare en faisant agir $Na_2CO_3$ sur les solutions de sels de cuivre (II) :

$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = (CuOH)_2CO_3 \downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2 \uparrow$$

On l'utilise pour la préparation du chlorure de cuivre (II), de peintures minérales bleues et vertes, ainsi qu'en pyrotechnie.

L'*acétate de cuivre* (II) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ est préparé en traitant le cuivre métallique ou l'oxyde de cuivre (II) par l'acide acétique. Généralement c'est un mélange de sels basiques de compositions et de couleurs différentes (verte et bleu vert). Il sert à la préparation de peintures à l'huile.

L'*acétate-arsénite de cuivre* (II) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu_3(AsO_3)_2$ est utilisé sous le nom de *vert de Paris* comme pesticide.

A partir des sels de cuivre on fabrique des peintures minérales de diverses colorations: verte, bleue, marron, violette et noire. *Tous les sels de cuivre sont toxiques*, aussi la vaisselle de cuivre doit-elle être étamée pour prévenir la formation de sels de cuivre.

*Composés complexes de cuivre.* Les ions bivalents de cuivre présentent l'aptitude de s'associer aux molécules d'ammoniac pour former des *ions complexes.*

Lorsqu'on verse dans une solution de sulfate de cuivre une solution d'ammoniac, il se forme un précipité de couleur bleu pâle du sel basique, qui se dissout aussitôt dans un excès d'ammoniac, le liquide obtenu ayant une intense coloration bleue. Si on ajoute à cette solution un hydroxyde alcalin, il n'apparaît aucun dépôt d'hydroxyde de cuivre $Cu(OH)_2$; il s'ensuit que la solution est tellement pauvre en ions $Cu^{2+}$ que même en présence d'une grande quantité d'ions $OH^-$ on n'arrive pas à atteindre le produit de solubilité du $Cu(OH)_2$. On en conclut que les ions $Cu^{2+}$ entrent en interaction avec l'ammoniac introduit pour former de nouveaux ions qui ne forment pas avec les ions $OH^-$ de composé insoluble. Quant aux ions $SO_4^{2-}$ ils restent inchangés puisque l'addition à la solution ammoniacale du chlorure de baryum provoque aussitôt la formation d'un précipité de sulfate de baryum (réaction caractéristique des ions $SO_4^{2-}$).

Il a été établi que la couleur bleu foncé de la solution ammoniacale est due à la présence d'ions complexes $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ qui se sont formés par fixation de quatre molécules d'ammoniac à chaque ion $Cu^{2+}$. Lorsqu'on évapore l'eau, les ions $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ se combinent aux ions $SO_4^{2-}$ et on voit apparaître des cristaux bleu foncé dont la composition répond à la formule $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$.

Ainsi l'interaction du sulfate de cuivre (II) avec l'ammoniac correspond à la réaction:

$$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

ou

$$Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

*Les ions tels que* $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ *se formant par fixation à un ion donné de molécules neutres ou d'ions de signes contraires sont désignés sous le nom d'ions complexes.* Les sels dans la composition desquels entrent des ions complexes sont dits *sels complexes.* On connaît éga-

lement des acides, des bases et des non-électrolytes complexes *.

Pour l'écriture des formules l'ion complexe est placé entre crochets afin de dénoter qu'à la dissolution du composé considéré dans l'eau l'ion complexe ne se dissocie pratiquement pas.

Les autres sels de cuivre (II) réagissent avec l'ammoniac comme le fait le sulfate de cuivre (II). Dans tous les cas on obtient des solutions de couleur bleu foncé contenant les ions complexes $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

L'hydroxyde de cuivre (II) se dissout aussi dans l'ammoniac en donnant une solution bleue contenant les ions $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

Cette solution ammoniacale jouit de la propriété de dissoudre la cellulose (ouate, papier-filtre, etc.) et on l'utilise pour la fabrication d'un certain type de fibre artificielle (cf. § 174).

L'hydroxyde de cuivre (II) se dissout également dans des solutions alcalines très concentrées en donnant des solutions bleu-violet de *cuprites* qui sont les sels contenant l'ion complexe $[Cu(OH)_4]^{2-}$

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2[Cu(OH)_4]$$

ce qui s'écrit encore

$$Cu(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons [Cu(OH)_4]^{2-}$$

A la différence des complexes ammoniacaux de cuivre, dans le cas considéré l'ion cuivre s'associe non pas des molécules neutres mais des ions $OH^-$, ce qui se traduit par l'apparition d'*anions complexes*. Les cuprites sont fort instables et se décomposent quand on dilue par de l'eau les solutions alcalines avec précipitation d'hydroxyde de cuivre (II).

Parmi les autres anions complexes de cuivre (II), noterons les ions $[CuCl_4]^{2-}$ qui se forment dans les solutions concentrées de chlorure de cuivre (II) et dont la présence confère à ces solutions une coloration verte:

$$CuCl_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_4]^{2-}$$

Lorsqu'on dilue par de l'eau les solutions de $CuCl_2$ les ions $[CuCl_4]^{2-}$ se transforment en des ions hydratés ordinaires $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ et la coloration verte vire au bleu pâle:

$$[CuCl_4]^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^-$$

Le cuivre fait partie du groupe dit d'*oligo-éléments* dont font partie Fe, Cu, Mn, Mo, B, Zn et Co; cette dénomination tient à ce que de petites quantités de ces éléments sont indispensables au développement normal des végétaux. La présence de ces oligo-éléments rehausse l'activité des ferments, favorise la synthèse du sucre, de

* Cette définition des composés complexes n'est pas complète. Une étude plus poussée des composés complexes est donnée au ch. XVIII.

l'amidon, des protéines, des acides nucléiques, des vitamines et des ferments. On introduit ces éléments dans le sol avec les *engrais catalytiques*. Les engrais contenant du cuivre favorisent la croissance des plantes dans des sols pauvres, leur confèrent une meilleure résistance à la sécheresse, au froid et à certaines maladies.

**201. L'argent.** A l'état naturel l'argent est beaucoup plus rare que le cuivre; sa teneur dans l'écorce terrestre n'est que de $10^{-5}$ % (en masse). Parfois (au Canada par exemple) on trouve l'argent en pépites, bien que la majeure partie de l'argent soit extraite de ses composés naturels. Le principal minerai d'argent est l'*argentite* $Ag_2S$.

A l'état d'impureté l'argent existe dans tous les minerais de cuivre et de plomb. C'est à partir de ces minerais que l'on extrait près de 80 % de tout l'argent produit.

En U.R.S.S. l'argent est extrait en majeure partie des minerais d'argent-plomb dont les gisements se trouvent dans l'Oural, l'Altaï, dans le Caucase du Nord et au Kazakhstan.

L'argent pur est un métal mou, ductile, qui est le meilleur conducteur de chaleur et d'électricité.

Etant donné sa molesse, on n'utilise presque pas l'argent pur; en général on l'utilise à l'état d'alliage avec le cuivre. Les alliages d'argent sont utilisés en orfèvrerie, bijouterie, pour la fabrication de la monnaie et de la vaisselle de laboratoire *. L'argent est utilisé pour le revêtement d'autres métaux, ainsi que des dispositifs radioélectriques afin d'accroître leur conductibilité électrique et de les protéger contre la corrosion. Une partie de l'argent produit est consommée pour la fabrication d'accumulateurs argent-zinc.

Dans les accumulateurs argent-zinc qui ont de bonnes caractéristiques électriques avec un faible volume et une masse réduite, les électrodes sont en oxydes d'argent $Ag_2O$ et AgO (cathode) et en zinc poreux (anode); l'électrolyte est une solution de KOH.

Lorsque l'accumulateur débite, le zinc s'oxyde et se transforme en ZnO et $Zn(OH)_2$, tandis que l'oxyde d'argent est réduit à l'état de métal. La réaction globale qui se produit lors de la décharge de l'accumulateur peut s'exprimer *grosso modo* par l'équation:

$$AgO + Zn = Ag + ZnO$$

La f.é.m. à pleine charge est de 1,85 V environ. Lorsque la tension aux bornes atteint 1,25 V on doit recharger l'accumulateur. Lors de la charge les processus aux électrodes s'inversent: le zinc est réduit et l'argent est oxydé; les substances initiales dont dépend le fonctionnement sont donc régénérées.

---

* La teneur en argent ou en or d'un alliage est indiquée par le *titre* marqué sur une estampille. En U.R.S.S. on utilise le titre métrique qui indique le nombre d'unités de masse de métal précieux contenu dans 1000 unités de masse de l'alliage. Les objets en argent ont généralement un titre de 800 ou 875 et les objets en or un titre de 583 et 750.

L'argent est un métal chimiquement peu actif. Il ne s'oxyde pas à l'air même par élévation de température. Le noircissement des objets en argent que l'on observe fréquemment résulte de la formation sur leur surface du sulfure d'argent noir $Ag_2S$. Cela se produit sous l'influence de l'hydrogène sulfuré contenu dans l'air (voir § 128) ou lorsqu'un objet en argent se trouve au contact avec les produits alimentaires contenant des composés de soufre.

Dans la série des potentiels d'électrode l'argent se situe loin au-dessous de l'hydrogène. Par suite l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué sont sans action sur l'argent. Usuellement on dissout l'argent dans l'acide nitrique suivant l'équation

$$Ag + 2HNO_3 = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$

L'argent forme une série de sels dont les solutions contiennent les cations incolores $Ag^+$.

L'*oxyde d'argent* (I) $Ag_2O$. Lorsqu'on fait agir des alcalis sur des solutions de sels d'argent on pourrait s'attendre à l'apparition de AgOH et cependant c'est un précipité brun d'oxyde d'argent (I) qui se forme:

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$

L'oxyde d'argent (I) est très peu soluble dans l'eau (0,017 g/l). La solution a une réaction basique et tout comme les alcalis provoque la précipitation des hydroxydes de certains métaux à partir des solutions de leurs sels. Il en découle que la solution doit contenir l'hydroxyde d'argent AgOH qui est une base assez forte. Cette conclusion est confirmée par le fait que les sels d'argent ne s'hydrolysent pas.

Outre l'oxyde d'argent (I) on connaît les oxydes AgO et $Ag_2O_3$.

Parmi les sels d'argent les plus importants sont les suivants:

Le *nitrate d'argent* $AgNO_3$ appelé également *pierre infernale* se présente sous forme de cristaux incolores et transparents, solubles dans l'eau. Il est utilisé pour la fabrication de matériaux photographiques, de miroirs, en galvanotechnique et en médecine.

Le *chlorure d'argent* AgCl s'obtient par interaction des ions argent avec les ions chlorures sous forme d'un volumineux précipité blanc, insoluble dans l'eau et les acides. Exposé à la lumière le chlorure d'argent brûnit progressivement avec libération d'argent métallique. Ces propriétés sont communes au *bromure* et à l'*iodure d'argent* qui ont une couleur jaunâtre. Le fluorure d'argent AgF est, lui, soluble dans l'eau.

*Composés complexes de l'argent.* Tout comme le cuivre l'argent a tendance à former des composés complexes.

Un grand nombre de composés d'argent, insolubles dans l'eau, tels que l'oxyde d'argent (I) et le chlorure d'argent se dissolvent sans difficulté dans une solution aqueuse d'ammoniac. Cette dissolution

est due à la formation de l'ion complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$. Par exemple, l'équilibre qui s'établit lors de l'interaction du chlorure d'argent avec une solution aqueuse d'ammoniac peut être représenté par le schéma :

$$\begin{array}{c} AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^- \\ + \\ 2NH_3 \\ \updownarrow \\ [Ag(NH_3)_2]^+ \end{array}$$

Dans une solution saturée de chlorure d'argent il s'établit un équilibre dynamique entre les ions $Ag^+$ et $Cl^-$ et le précipité de AgCl. Les molécules d'ammoniac que l'on introduit dans la solution sont fixées par les ions argent en donnant des ions complexes $[Ag(NH_3)_2]^+$ ; de ce fait le précipité de AgCl se dissout. On en conclut que dans une solution ammoniacale l'argent se trouve à l'état de cations complexes $[Ag(NH_3)_2]^+$. Mais à côté de ces ions complexes il subsiste toujours dans ces solutions une très faible quantité d'ions $Ag^+$ provenant de la dissociation de l'ion complexe :

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

Les complexes cyanés de l'argent sont utilisés pour l'argenture galvanique, car par électrolyse des solutions de ces sels, l'argent se dépose sur la surface des objets sous forme d'une couche dense à grains fins. Lorsqu'on fait passer un courant à travers une solution de $K[Ag(CN)_2]$ l'argent se dépose à la cathode grâce à la dissociation de l'anion complexe :

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

Tous les composés de l'argent se laissent facilement réduire avec libération de l'argent métallique. Si on ajoute à une solution ammoniacale d'oxyde d'argent (I) se trouvant dans un récipient de verre une petite quantité de glucose ou de formaline (réducteur), l'argent métallique se dépose sur les parois du récipient sous forme d'une pellicule dense et brillante. C'est le procédé utilisé pour fabriquer les miroirs et les vases de Dewar dont on argente les surfaces internes pour réduire les pertes de chaleur par rayonnement.

Mettant à profit le fait que les sels d'argent, notamment le chlorure et le bromure d'argent, se décomposent sous l'action de la lumière avec dégagement de l'argent métallique, on les utilise largement pour la fabrication de matériels photosensibles — pellicules, plaques photographiques. Les matériels photographiques sont généralement constitués par une suspension photosensible de AgBr dans de la gélatine que l'on dépose en couche mince sur du celluloïde, du papier ou du verre.

A l'*exposition*, en tous les points de la couche photosensible qui ont été éclairés, apparaissent des germes de cristaux d'argent métallique. On obtient ainsi l'image latente de l'objet photographié. Au *développement* le bromure

d'argent se décompose, la vitesse de cette réaction étant d'autant plus grande que le nombre de germes en un point donné est plus grand. On obtient ainsi une image inversée ou *négative*, puisque le noircissement de la couche photosensible est d'autant plus grand que l'éclairement du point considéré avait été grand. Lors de l'opération du *fixage* on élimine de la couche photosensible le bromure d'argent non décomposé par réaction entre AgBr et le fixateur — le thiosulfate de sodium. Lors de cette réaction on obtient un sel complexe soluble

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$$

Ensuite on applique le négatif sur du papier photosensible et éclairant l'ensemble on réalise le tirage de la photo. Dans ces conditions l'éclairement le plus intense arrive aux endroits où sur le négatif se trouvent les régions claires. Lors du tirage les régions claires et sombres s'inversent et l'image obtenue sur le papier correspond à l'aspect du sujet photographié; c'est donc une image *positive*.

Les ions argent suppriment le développement des bactéries et à une concentration très faible (près de $10^{-10}$ mol/l) stérilisent l'eau potable. En médecine, pour la désinfection des muqueuses on utilise des solutions colloïdales d'argent stabilisées par additions spéciales.

**202. L'or.** L'or existe dans la nature presque exclusivement à l'état de pépites, principalement sous forme de petits grains incrustés dans le quartz ou mélangés au sable quartzeux. En petites quantités l'or se trouve aussi mélangé aux minerais de fer, de plomb et de cuivre. On en a décelé des traces dans l'eau de mer. La teneur totale de l'or dans l'écorce terrestre n'est que de $5 \cdot 10^{-7}$ % (en masse).

En U.R.S.S. les gisements d'or se trouvent en Sibérie et dans l'Oural. Des gisements importants existent en Afrique du Sud, en Alaska, au Canada et en Australie.

On sépare l'or du sable ou des roches quartzeuses broyées par flottation dans un courant d'eau qui emporte les particules de sable qui sont plus légères, ou en traitant le sable par des réactifs liquides dissolvant l'or. On utilise pour cela surtout des solutions de cyanure de sodium NaCN dans lesquelles l'or se dissout en présence d'oxygène en formant les anions complexes $[Au(CN)_2]^-$:

$$4Au + 8CN^- + O_2 + 2H_2O = 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$$

L'or dissout est précipité de cette solution par le zinc:

$$2[Au(CN)_2]^- + Zn = [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Au$$

Le dépôt d'or est traité par l'acide sulfurique dilué pour éliminer le zinc, lavé à l'eau et séché. Pour le débarrasser des impuretés (principalement de l'argent) on le traite à l'acide sulfurique concentré chaud ou bien on le soumet à l'affinage électrolytique.

La méthode d'extraction de l'or à partir des minerais aurifères par les solutions de cyanure de potassium ou de sodium a été élaborée en 1843 par l'ingénieur russe P. R. Bagration. Ce procédé, qui est un procédé hydrométallurgique d'extraction des métaux, est actuellement le plus utilisé en métallurgie de l'or.

L'or est un métal jaune et brillant. Il est très malléable et ductile : par laminage on peut le réduire en feuilles de 0,0002 mm d'épaisseur et par tréfilage on peut transformer un bloc de un gramme en 3,5 km de fil. L'or est un excellent conducteur de la chaleur et d'électricité, ne le cédant en cela qu'à l'argent et au cuivre.

Etant trop mou, l'or n'est utilisé que sous forme d'alliages avec l'argent et le cuivre. Ces alliages sont utilisés pour la fabrication de contacts électriques, pour les prothèses dentaires et en orfèvrerie *.

Au point de vue chimique l'or est un métal peu actif qui ne subit aucune altération à l'air même à température élevée. Les acides pris individuellement ne l'attaquent pas, mais un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique (eau régale) le dissout facilement. L'or se dissout aisément dans l'eau chlorée et dans les solutions aérées des cyanures alcalins. Le mercure dissout également l'or en formant un amalgame qui devient solide pour des teneurs en or supérieures à 15 %.

On connaît deux séries de composés d'or correspondant aux degrés d'oxydation +1 et +3. L'or forme deux oxydes : l'*oxyde d'or* (I) $Au_2O$ et l'*oxyde d'or* (III) $Au_2O_3$. Les composés où l'or a un degré d'oxydation égal à +3 sont plus stables.

Lorsqu'on dissout l'or dans l'eau régale on obtient l'*acide complexe aurichlorhydrique* $H[AuCl_4]$ qui cristallise en formant des cristaux aciculaires de couleur jaune pâle dont la composition est $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ (préparation d'or du commerce). On connaît des sels de cet acide qui forment de beaux cristaux, tel $Na[AuCl_4]$, dans les solutions desquels l'or se trouve à l'état d'anion complexe $[AuCl_4]^-$.

Si on chauffe avec précaution l'acide aurichlorhydrique il se décompose en dégageant du HCl et en formant un dépôt de cristaux rouge foncé de *chlorure d'or* (III) $AuCl_3$.

En faisant agir des alcalis sur les solutions d'acide aurichlorhydrique on provoque la formation d'un dépôt d'hydroxyde d'or (III) $Au(OH)_3$ de couleur brune que l'on appelle parfois *acide aurique* pour la raison que cette substance a les propriétés d'un acide faible et peut former des sels. A 100 °C l'acide aurique perd son eau et se transforme en oxyde d'or (III) $Au_2O_3$ de couleur brune.

Lorsqu'on porte à 180 °C le chlorure d'or (III) dans un courant de bioxyde de carbone on obtient le *chlorure d'or* (I) AuCl qui est une substance blanche peu soluble dans l'eau. En faisant agir les alcalis sur les solutions de chlorure d'or (I) on obtient un dépôt d'oxyde d'or (I) $Au_2O$ de couleur violette.

Tous les composés de l'or se décomposent au chauffage en libérant l'or métallique.

---

* Voir la note à la page 239.

CHAPITRE XVIII

# LES COMPOSÉS COMPLEXES

Lors de l'étude des éléments du sous-groupe du cuivre nous avons indiqué que les ions de ces éléments sont capables de fixer d'autres ions ou des molécules neutres ($NH_3$ par exemple) en formant des ions complexes. Lorsque ces ions complexes s'unissent à des ions portant des charges de signe opposé, apparaissent des composés complexes.

Les composés complexes constituent le groupe le plus nombreux et le plus varié des composés non organiques ainsi que de nombreux composés organométalliques (cf. § 163) qui établissent un lien entre la chimie minérale et la chimie organique. Nombreux sont les composés complexes, par exemple la vitamine $B_{12}$, l'hémoglobine, la chlorophylle jouant un rôle important dans les processus physiologiques et biochimiques. L'étude des propriétés et de la structure spatiale des composés complexes contribua au développement de la *cristallochimie* qui est la science consacrée à l'étude de la corrélation entre les propriétés physico-chimiques des substances et la structure de leurs cristaux ; ces études ont conduit à de nouvelles conceptions relatives à la nature de la liaison chimique. La chimie analytique bénéficia également de la mise en œuvre de composés complexes. On peut même affirmer que les récents succès de la chimie théorique et de la chimie appliquée sont dans une large mesure redevables à l'étude des composés complexes.

Les propriétés et la structure des composés complexes se laissent interpréter au mieux par la *théorie de la coordinence* de A. Werner, élaborée dès 1893.

**203. Fondements de la théorie de la coordinence.** Selon la théorie de la coordinence, dans toute molécule d'un composé complexe un des ions, généralement l'ion positif, occupe le centre de l'édifice moléculaire et porte le nom d'*ion central*. Autour et tout près de cet ion se trouvent plusieurs ions de charge contraire ou plusieurs molécules neutres que l'on appelle des *ligands* (ou addendes) ; on dit que ces ions ou ces molécules sont *coordinés* à l'ion central et qu'ils constituent la *sphère de coordinence interne*. Les autres ions, ne faisant

pas partie de cette sphère de coordinence interne, se situent à plus grande distance de l'ion central et constituent la *sphère de coordinence externe*. Le nombre de ligands entourant l'ion central définit sa *coordinence* ou *nombre de coordination*.

La sphère interne d'un complexe reste dans une large mesure stable lors de la dissolution du composé. Dans les formules on précise la composition de la sphère interne en la plaçant entre crochets. Les ions appartenant à la sphère externe se séparent facilement pendant la dissolution d'un complexe. Aussi dit-on que les ions de la sphère externe sont *ionogènes* et ceux de la sphère interne ne le sont pas. Ainsi, par exemple, la constitution du sel complexe de formule brute $PtCl_4 \cdot 2KCl$ s'exprime par la formule $K_2[PtCl_6]$. La sphère interne est constituée ici par l'atome central de platine de degré d'oxydation $+4$ et de six ions chlorure ; les ions potassium se trouvent, eux, dans la sphère externe.

Les composés complexes ne sont pas nécessairement constitués par des ions ; en fait les charges efficaces des atomes et des molécules constituant le complexe sont généralement petites. Il serait donc plus correct d'utiliser le terme « atome central ». Les conceptions ioniques utilisées pour caractériser la nature des liaisons chimiques dans les composés complexes présentent un caractère plutôt formel, bien que leur utilisation facilite le classement des complexes et le calcul de leurs charges et permette de prévoir certaines propriétés de ces substances.

La théorie de Werner constitue de nos jours encore le fil directeur de la chimie des composés complexes. Depuis son apparition on n'a fait que modifier et préciser la nature des forces s'exerçant entre l'atome central et les ligands (cf. § 206). C'est la prédominance de cette théorie qui détermine le fait que les composés complexes sont souvent appelés « composés de coordination ».

Il existe plusieurs méthodes d'établissement des formules de coordinence des composés complexes.

*A l'aide des réactions de double échange.* C'est par ce procédé que furent établies les formules de constitution des composés complexes du platine : $PtCl_4 \cdot 6NH_3$, $PtCl_4 \cdot 4NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2NH_3$, $PtCl_4 \cdot 2KCl$.

Lorsqu'on fait agir sur une solution du premier composé cité une solution de $AgNO_3$, tout le chlore contenu est précipité sous forme de chlorure d'argent. Cela témoigne de ce que les quatre ions chlorure se trouvent dans la sphère externe et que la sphère interne ne renferme que des molécules d'ammoniac. La formule de coordinence de ce composé s'écrira donc $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. Dans le cas du composé $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ le nitrate d'argent ne précipite que la moitié des ions chlorure ; les deux autres ions chlorure se trouvent donc dans la sphère interne avec les quatre molécules d'ammoniac ; la formule de ce composé sera ainsi $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$. Comme les solutions de $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ ne forment pas de dépôt en présence de $AgNO_3$, la

formule doit s'écrire $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. Enfin le nitrate d'argent ne fait apparaître aucun précipité de AgCl dans les solutions du composé $PtCl_4 \cdot 2KCl$; cependant, par étude des réactions d'échange, on arrive à démontrer que la solution contient des ions potassium; la formule de coordinence de ce dernier composé s'écrit $K_2[PtCl_6]$.

*Par étude de la conductibilité molaire des solutions diluées des composés* *. Pour une grande dilution la valeur de la conductibilité molaire $\mu$ d'un composé complexe est déterminée par la charge et par le nombre des ions qui s'y trouvent. Pour un composé contenant un ion complexe et un cation ou un anion monovalent, on trouve la corrélation approximative suivante:

| Nombre d'ions formés par une molécule de l'électrolyte | $\mu$, $ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot mole^{-1}$ |
|---|---|
| 2 | 100 |
| 3 | 250 |
| 4 | 400 |
| 5 | 500 |

Les mesures de la conductibilité électrique confirment les formules de coordinence données ci-dessus pour les complexes de platine. Leurs conductibilités varient selon le diagramme de la figure 156. Pour le premier des composés cités $\mu \approx 500$, ce qui indique que sa dissociation donne naissance à cinq ions et que sa formule est bien $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. A mesure que l'on remplace dans la sphère interne les molécules $NH_3$ par des ions $Cl^-$, la conductibilité électrique diminue et atteint sa valeur minimale pour le composé non électrolyte $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. En passant au composé $K_2[PtCl_6]$ la conductibilité électrique augmente jusqu'à une valeur qui correspond à sa dissociation en trois ions.

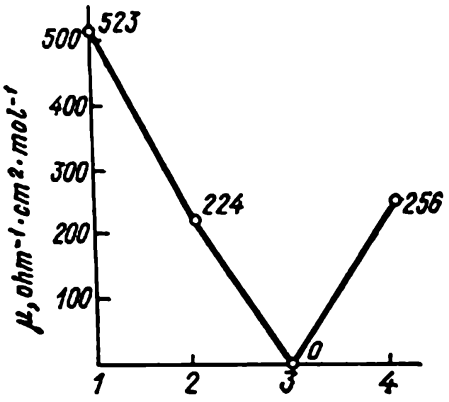



Fig. 156. Variation de la conductibilité molaire $\mu$ d'une série de complexes de platine (IV): *1* — $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$; *2* — $[Pt(NH_3)_4 \cdot Cl_2]Cl_2$; *3* — $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$; *4* — $K_2[PtCl_6]$.

*Méthode d'étude aux rayons* X. Dans le cas d'un composé complexe se trouvant à l'état cristallin, sa formule de coordinence peut être établie directement par détermination aux rayons X de la disposi-

* La conductibilité molaire $\mu$ d'une solution est égale à la conductibilité d'un volume de solution renfermant une mole de substance et compris entre deux électrodes distantes de 1 cm. Les valeurs de $\mu$ s'expriment en $ohm^{-1} \cdot cm^2 \cdot mole^{-1}$.

tion relative des atomes et des molécules dans le cristal. Il faut cependant disposer pour cela de monocristaux non déformés de grandes dimensions, ce qui n'est pas toujours réalisable.

Il existe encore d'autres méthodes physico-chimiques utilisables pour la détermination des formules de coordinence des complexes.

En comparant les nombres de coordination d'un grand nombre de composés complexes, A. Werner arriva à conclure que la charge de l'ion central (d'une manière précise, le degré d'oxydation de l'atome central) est le principal facteur dont dépend la coordinence. Le tableau suivant montre la corrélation entre les nombres de coordination déterminés dans les solutions et la charge que porte l'ion central :

| Charge de l'ion central | Coordinence |
|---|---|
| +1 | **2** |
| +2 | **4**, 6 |
| +3 | **6**, 4 |
| +4 | **8** |

En chiffres gras on dénote les coordinences les plus fréquentes. La coordinence 6 se rencontre dans les complexes de $Pt^{4+}$, $Cr^{3+}$, $Co^{3+}$, $Fe^{3+}$, la coordinence 4 dans les complexes de $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Pd^{2+}$, $Pt^{2+}$ et la coordinence 2 dans les complexes de $Ag^{+}$, $Cu^{+}$. Ces valeurs de la coordinence correspondent à la saturation maximale de la sphère de coordinence et concernent donc les composés *à saturation de la coordinence*. Cependant les conditions qui existent dans les solutions ne conviennent pas toujours à la réalisation de cette saturation et on obtient alors des complexes non saturés de plus faible coordinence.

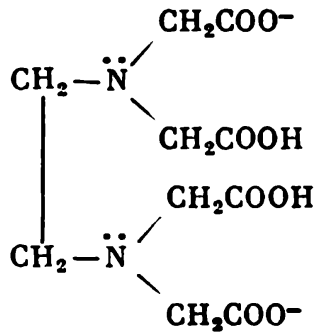
Le nombre de coordination n'est pas une quantité invariable pour un générateur de complexes donné, puisqu'il dépend aussi de la nature du ligand, de ses caractéristiques électroniques. Même pour un même générateur de complexes et avec les mêmes ligands, le nombre de coordination dépend de l'état d'agrégation, de la concentration des constituants et de la température de la solution.

Les ligands qui occupent dans la sphère interne une seule position sont appelés ligands *monocoordinateurs*. On connaît des ligands qui occupent dans la sphère de coordinence interne deux ou trois positions, on les appelle alors *bi-* et *polycoordinateurs*.

Un exemple de ligand bicoordinateur est l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$

(ou —O—C—C—O—) ; un autre exemple est la molécule de l'éthylène-diamine ($NH_2CH_2CH_2NH_2$). Un exemple de ligand tétracoordinateur est l'anion bivalent de l'acide éthylène-diamine-tétraacéti-

que :



*La charge d'un ion complexe est égale à la somme algébrique des charges des ions simples qui le constituent.* Par exemple :

$$Ag^+ + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- \qquad (+1 - 2 = -1)$$

$$Pt^{4+} + 6Cl^- \rightarrow [PtCl_6]^{2-} \qquad (+4 - 6 = -2)$$

Les molécules neutres entrant dans la composition du complexe (par exemple $NH_3$, $H_2O$, $C_2H_4$) n'influent pas sur la valeur de sa charge nette. On n'a donc pas à en tenir compte dans le calcul de la charge des ions complexes. La charge de l'ion central se déduit aisément si on connaît la charge de l'ion complexe et les charges des ligands faisant partie du complexe.

Les molécules neutres ou les anions contenus dans la sphère de coordinence interne d'un composé complexe peuvent être successivement remplacés par d'autres molécules ou anions. Par exemple, en substituant des ions $NO_2^-$ aux molécules $NH_3$ dans le sel complexe $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ on obtient les composés suivants : $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $K_2[Co(NH_3)(NO_2)_5]$, $K_3[Co(NO_2)_6]$. Il est bien évident qu'une telle substitution entraîne une variation de la charge de l'ion complexe qui passe de $+3$ pour l'ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ à $-3$ pour l'ion $[Co(NO_2)_6]^{3-}$.

**204. Principaux types de complexes et leur nomenclature.** Les principaux types de composés complexes sont les suivants.

Les *ammoniacates* qui sont des complexes dont les ligands sont des molécules d'ammoniac, par exemple : $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$. On connaît aussi des complexes analogues aux ammoniacates où le rôle de ligands est assumé par des molécules d'amines : $CH_3NH_2$ (méthylamine), $C_2H_5NH_2$ (éthylamine), $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (éthylène-diamine) ; ces complexes portent le nom d'*aminates*.

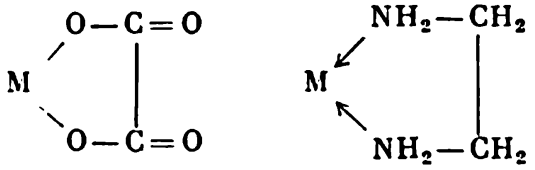
Les *aquacomplexes* sont des composés complexes où le ligand est la molécule d'eau : $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, etc. Les cations hydratés se trouvant dans une solution aqueuse ont pour centre un aquacomplexe. A l'état cristallin certains aquacomplexes retiennent l'eau de cristallisation, par exemple :

$[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$, $[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$. L'eau de cristallisation ne faisant pas partie de la sphère interne, est plus faiblement liée que l'ion coordiné et se détache plus facilement au chauffage.

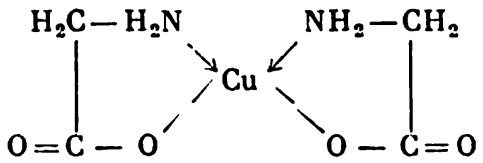
*Les acidocomplexes.* Dans ces complexes, les ligands sont des anions. Dans ce groupe on trouve des complexes du type sels doubles, par exemple : $K_2[PtCl_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ qui peuvent être présentés comme une association de deux sels — $PtCl_4 \cdot 2KCl$, $Fe(CN)_2 \cdot 4KCN$. etc., des acides complexes tels que $H_2[SiF_6]$, $H_2[CoCl_4]$ et des hydroxocomplexes $Na_2[Sn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$.

Entre ces différentes séries de complexes il existe des *séries de transition* où entrent des complexes avec des ligands différents. Nous en avons déjà mentionné quelques-uns. La série de transition entre les ammoniacates et les acidocomplexes de platine (II) est la suivante : $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $K[Pt(NH_3)Cl_3]$, $K_2[PtCl_4]$.

Composés complexes *cycliques* ou *chélates.* Ils comportent des ligands bi- ou polycoordinateurs qui embrassent l'atome central comme le ferait une pince :

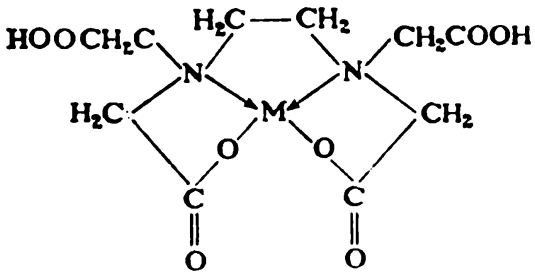



Dans ces complexes le symbole M désigne un atome métallique et les flèches indiquent l'existence d'une liaison de coordination (donneur-accepteur). Citons à titre d'exemple le complexe oxalique de fer (III) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ et le complexe éthylène-diamine (En) de platine (IV) $[PtEn_3]^{4+}$. A la série des chélates appartiennent les *composés complexes internes* où l'atome central fait partie du cycle et établit avec les ligands des liaisons covalentes par le mécanisme de coordination et en utilisant les électrons célibataires des atomes. Les complexes de ce type sont caractéristiques des acides aminocarboxyliques dont le représentant le plus simple est l'acide aminoacétique (glycine) $NH_2CH_2COOH$ qui forme des chélates avec les ions $Cu^{2+}$, $Pt^{2+}$, $Rh^{3+}$, par exemple




On connaît également les complexes issus d'acides aminocarboxyliques plus compliqués ou de leurs analogues. Les ligands de ce type portent le nom de *complexones.* L'anion bivalent de l'acide éthylène-diamine tétraacétique, qui à l'état de sel bisodique porte le nom de *complexone III* (ou *trilon B*), forme avec un métal bivalent un

complexe tel que



Les chélates sont des composés particulièrement stables parce que leur atome central est pour ainsi dire coincé par le ligand cyclique. Les plus stables sont les chélates à cycles pentagonaux et hexagonaux. Les complexones fixent les cations métalliques avec une telle force que leur addition assure la dissolution de substances aussi peu solubles que les sulfates de baryum et de calcium, l'oxalate et le carbonate de calcium. C'est pour cela que l'on utilise les chélates pour l'adoucissement de l'eau, pour « masquer » les ions métalliques excédentaires lors de la fabrication des pellicules en couleur. Ils trouvent de nombreuses applications en chimie analytique.

De nombreux ligands de type chélate se comportent comme des réactifs spécifiques et sensibles pour déceler les cations des métaux de transition. Un exemple en est la diméthylglyoxime qui a été utilisée par le chimiste russe L. Tchougaev comme réactif spécifique des ions $Ni^{2+}$ et $Pd^{2+}$.

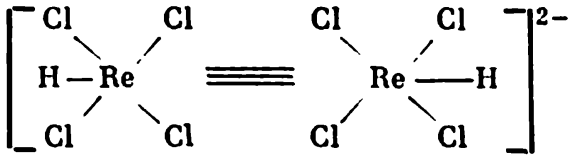
Les chélates jouent un rôle important dans la nature. Ainsi l'hémoglobine est constituée par un complexe appelé hème lié à la globine qui est une protéine. Dans l'hème l'ion central est l'ion $Fe^{2+}$ autour duquel sont coordinés quatre atomes d'azote appartenant à un ligand de formule compliquée et comportant des groupements cycliques. L'hémoglobine fixe réversiblement l'oxygène et le transporte par le circuit sanguin des poumons aux tissus. La chlorophylle, qui participe à la photosynthèse dans les plantes, a une constitution analogue mais son ion central est l'ion $Mg^{2+}$.

Toutes les classes précitées des composés complexes comportent un seul atome central. On connaît des complexes de structure plus compliquée comportant deux ou plusieurs atomes centraux de même espèce ou d'espèces différentes (*complexes polycentrés*).

Il existe plusieurs types de complexes polycentrés. Les *complexes à atomes pont* ou *à groupements pont*; par exemple: atome de chlore $-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\rightarrow$ (chloro), atome d'oxygène $-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-$ (oxo), groupement $-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}(H):\rightarrow$ (amino), groupement $-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}(H):\rightarrow$ (hydroxo). Ainsi le complexe $[Cr(NH_3)_5{-}OH\rightarrow(NH_3)_5Cr]Cl_5$ est un

complexe bicentré comportant un groupement hydroxo assurant la liaison entre les deux systèmes centrés (pont). Le dimère $Al_2Cl_6$ est du même type (cf. § 218).

Les complexes du type *cluster* où les atomes métalliques sont directement liés entre eux. C'est le cas des dimères $(CO)_5Mn—Mn(CO)_5$, $[Re_2H_2Cl_8]^{2-}$. Dans ce dernier composé, les atomes de rhénium sont liés entre eux par une triple liaison :



Parmi les complexes polycentrés on trouve les isopolyacides et les hétéropolyacides.

Les *isopolyacides* apparaissent par réunion de deux ou de plusieurs restes acides d'un seul et même oxyacide, réalisée par des ponts d'oxygène. C'est le cas de l'acide bichromique $H_2Cr_2O_7$, de l'acide pyrophosphorique $H_4P_2O_7$, de l'acide tétraborique $H_2B_4O_7$, ainsi que des acides polysiliciques dont dérivent les silicates.

Les *hétéropolyacides* sont constitués par au moins deux acides ou deux oxydes différents (dérivant d'un non-métal ou d'un métal) et par une grande quantité d'eau (jusqu'à 30 molécules). En chimie analytique sont d'importance les hétéropolyacides suivants :

$H_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$ — phosphomolybdique

$H_3PO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ — phosphotungstique

$H_4SiO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot nH_2O$ — silicomolybdique

$H_4SiO_4 \cdot 12WO_3 \cdot nH_2O$ — silicotungstique

On ne connaît que peu de complexes ayant pour centre un anion ; ce sont notamment les *polyhalogénures* contenant les anions $[I \cdot xI_2]^-$ (où $x$ varie de 1 à 4) et $[Br \cdot xBr_2]^-$ (avec $x$ égal à 1 ou à 2) ; il existe encore des anions mixtes tels que $[I \cdot Br_2]^-$ et $[I \cdot Cl_2]^-$. Leur formation dépend largement de la polarisation ; plus la polarisation mutuelle est forte entre l'anion $E^-$ et la molécule $E_2$, plus le complexe formé est stable. C'est à cela qu'est due la stabilité des polyiodures (les molécules $I_2$ se polarisant aisément) et c'est pour cette raison que l'on ne connaît pas de polyfluorures. En solution s'établit l'équilibre

$$I_3^- \rightleftharpoons I^- + I_2$$

et les solutions des polyiodures manifestent les propriétés de l'iode libre.

La nomenclature des composés complexes est fort variée, y compris la désignation des complexes par le nom des chercheurs qui les ont découverts. Ci-dessous nous donnons un bref aperçu de la nomenclature recommandée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée.

La *dénomination d'un anion complexe* doit commencer par l'indication de la composition de la sphère interne.

Dans la sphère interne on commence par désigner les anions en ajoutant la terminaison « o » à leurs noms latins. Par exemple $Cl^-$ — *chloro*, $CN^-$ — *cyano*, $SO_3^{2-}$ — *sulfito*, $OH^-$ — *hydroxo*, etc. Ensuite vient le nom des ligands neutres (pour l'ammoniac coordiné on

utilise le terme *ammine* et pour l'eau *aquo*). Le nombre de ligands est indiqué par adjectifs numéraux grecs: 1 — *mono*, 2 — *di*, 3 — *tri*, 4 — *tétra*, 5 — *penta*, 6 — *hexa*. Ensuite on indique en chiffres romains le degré d'oxydation de l'atome central et son nom latin avec la désinence «ate». Après avoir caractérisé la sphère interne, on indique les noms des cations externes. Dans le cas de non-électrolytes, on n'indiquera pas le degré d'oxydation de l'atome central puisqu'il est univoquement déterminé par la condition de neutralité électrique du complexe. Si l'atome central fait partie du *cation*, on utilise le nom français de l'élément et on indique entre parenthèses son degré d'oxydation. Donnons quelques exemples:

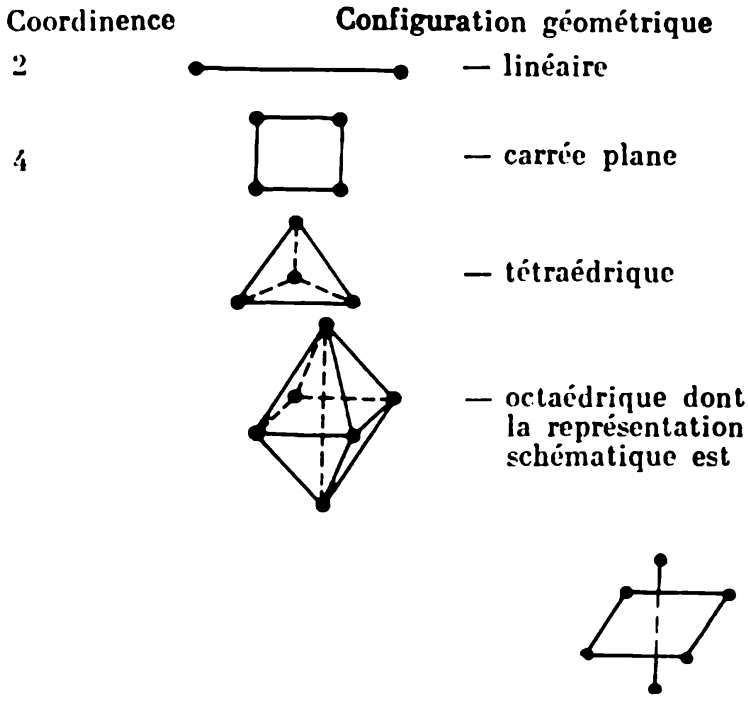
$[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ — chlorure de cobalt (III) chloropentammine ;

$K_2[HgI_4]$ — tétra-iodomercurate de potassium ;

$K_4[Fe(CN)_6]$ — hexacyanoferrate (II) de potassium ;

$K_3[Fe(CN)_6]$ — hexacyanoferrate (III) de potassium

**205. Configuration spatiale et isomérie des complexes.** Les ligands identiques sont répartis symétriquement dans l'espace autour de l'atome central. Le plus souvent les indices de coordination sont égaux à 2, 4, 6. Les configurations géométriques corespondantes se présentent comme suit:




C'est A. Werner qui développa des conceptions correctes sur la configuration spatiale des composés complexes. Il se fondait sur les données expérimentales concernant le nombre d'isomères qui existent dans le cas où le complexe contient deux ou plusieurs ligands différents; il comparait ces données avec les différentes configu-

rations théoriquement possibles. Ainsi, pour la coordinence 4 et une configuration tétraédrique, toutes les positions des ligands sont équivalentes par rapport à l'atome central. Par suite les complexes tétraédriques de formule générale $[MA_2B_2]$ (où M est l'atome central, A et B sont les ligands) ne possèdent pas d'isomères. Il en va tout autrement dans le cas des complexes de platine (II); par exemple $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ existe sous forme de deux isomères qui se distinguent l'un de l'autre par la couleur, la valeur du moment dipolaire, la solubilité, l'activité chimique et le procédé de préparation. On en a conclu que les ligands y sont répartis aux sommets d'un carré au

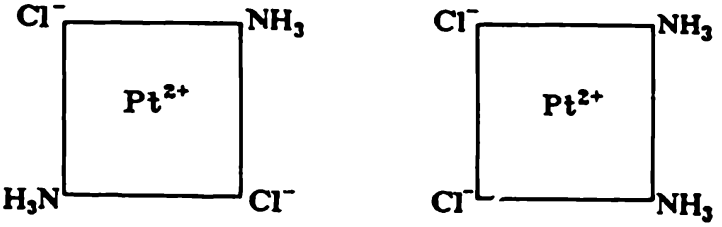



Fig. 157. Structure spatiale des isomères du complexe $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$: à gauche — isomère *trans*; à droite — isomère *cis*.

centre duquel se trouve l'atome central, car on peut prévoir pour cette configuration l'existence de deux isomères de formule brute $[MA_2B_2]$. Dans l'un des isomères du complexe $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ les atomes de chlore se trouvent aux deux extrémités d'une diagonale passant par l'atome central (isomère *trans*), tandis que dans l'autre (isomère *cis*) les atomes de chlore sont contigus et se trouvent du même côté par rapport à l'atome central (fig. 157).

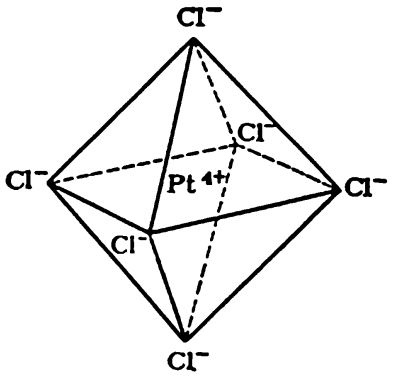



Fig. 158. Structure spatiale de l'ion complexe $[PtCl_6]^{2-}$.

Lorsqu'on augmente le nombre de substitutions, le nombre d'isomères croît; pour des composés de formule brute [MABCD] ayant la configuration d'un carré, on peut prévoir l'existence de trois isomères.

Dans le cas de composés complexes hexacoordinés, Werner estima que les ligands doivent être symétriquement répartis autour de l'atome central, ce qui implique une configuration octaédrique (fig. 158). Si tous les groupements coordinés sont identiques (voir fig. 158), leur permutation ne saurait modifier la structure du complexe. Mais si ces groupements sont différents, il est bien évident que leur permutation peut donner naissance à des isomères. L'expérience montre en effet que le composé complexe $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ (où la coordinence de l'atome de platine est égale à 6) existe sous deux formes isomères se distinguant l'une de l'autre par la couleur

et d'autres propriétés. La configuration de ces isomères, suggérée par Werner, est représentée sur la figure 159. Dans l'une de ces formes, les molécules $NH_3$ occupent des sommets diamétralement opposés de l'octaèdre (isomère *trans*) et dans l'autre, les molécules $NH_3$

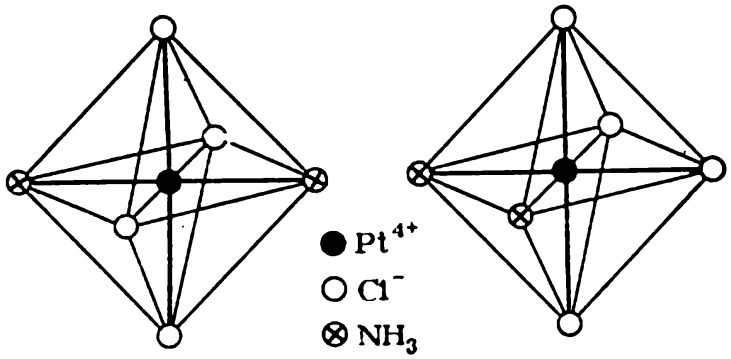



Fig. 159. Structure spatiale des isomères du complexe $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ : à gauche — isomère *trans* ; à droite — isomère *cis*.

occupent des sommets voisins (isomère *cis*). Cette isomérie géométrique s'observe pour différents autres complexes ayant six ligands dans la sphère interne.

L'hypothèse de Werner sur la configuration octaédrique des complexes ayant un nombre de coordination 6 a été pleinement confirmée par les résultats des études aux rayons X des complexes correspondants. La figure 160 représente la structure cristalline du sel complexe $K_2[PtCl_6]$. Les ions complexes $[PtCl_6]^{2-}$ y sont disposés aux sommets et aux centres des faces d'un cube ; en chacun de ces sites les ions chlorures de ces ions occupent les sommets d'un octaèdre régulier. Ce résultat montre que l'ion complexe $[PtCl_6]^{2-}$ subsiste non seulement en solution, mais encore est une unité structurelle indépendante du réseau cristallin de ce sel.

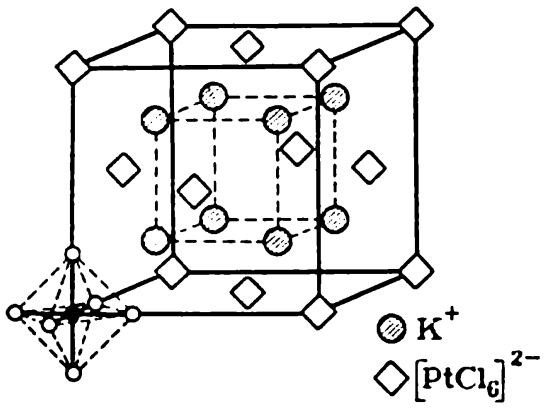
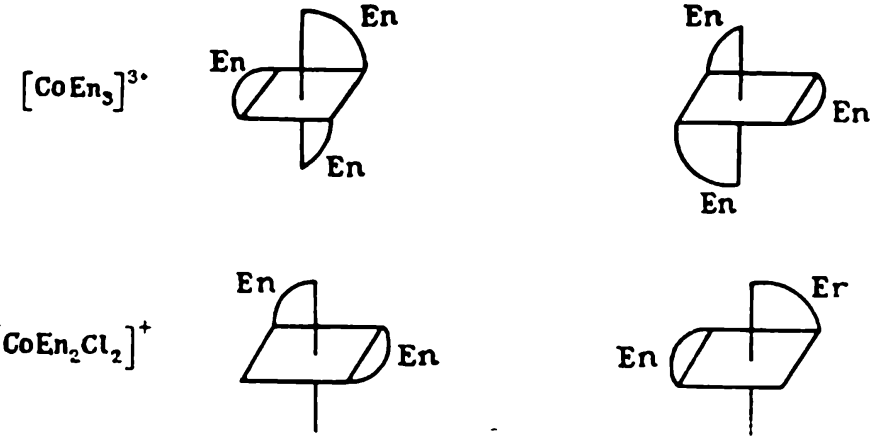



Fig. 160. Réseau cristallin de $K_2[PtCl_6]$.

Au cas de l'isomérie géométrique on peut rapporter l'isomérie optique que nous avons définie plus haut (§ 162) à l'occasion des composés organiques. Par exemple, le composé complexe $[CoEn_3]Cl_3$ où En représente l'éthylène-diamine et le composé *cis* $[CoEn_2Cl_2]Cl$

sont des composés énantiomorphes (inverses ou antipodes optiques) :




L. Outre l'isomérie géométrique, il existe d'autres isoméries des composés complexes déterminées par la position et les liaisons des ligands dans la sphère interne. Ainsi l'*isomérie d'hydratation* se manifeste lorsque des molécules d'eau passent de la sphère interne à la sphère externe, par exemple : $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. La couleur de ces complexes passe du bleu violacé pour $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ au vert clair pour $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (voir également § 228).

L'*isomérie d'ionisation* résulte d'une répartition différente des ions entre les sphères interne et externe, par exemple : $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$, $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ et $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$, $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$.

L'*isomérie de coordination* résulte du passage des ligands d'un atome central à un autre, par exemple : $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ et $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

Parmi les composés complexes il existe également des *polymères* ; par exemple, à la composition $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ correspondent d'une part les monomères *cis* et *trans* $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, les dimères $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_3Cl] \cdot [Pt(NH_3)Cl_3]$ et le trimère $[Pt(NH_3)_3Cl]_2 \cdot [PtCl_4]$.

**206. Liaisons chimiques dans les composés complexes.** En première approximation on peut expliquer la formation de nombreux complexes par l'attraction électrostatique entre le cation métallique central et les anions ou les molécules polaires des ligands. Aux forces d'attraction se superposent les forces de répulsion électrostatique s'exerçant entre les ligands de même signe ou identiquement orientés (dans le cas de molécules polaires). Ainsi il apparaît un groupement d'atomes (ou d'ions) stable répondant à la condition du minimum d'énergie potentielle.

W. Kossel et A. Magnus ont effectué des calculs fondés sur ce *modèle électrostatique* en admettant que les ions pouvaient être assimilés à des sphères indéformables dont les interactions obéissent à la loi de Coulomb. Les résultats de ces calculs confirment d'une façon satisfaisante la dépendance entre la coordinence et la charge de l'ion central. Néanmoins, une théorie électrostatique élémentaire ne peut expliquer la spécificité de la formation des complexes, puisqu'elle ne tient nullement compte de l'espèce de l'atome central et de celle des ligands, notamment des particularités de leurs structures élec-

troniques. C'est pour tenir compte de ce dernier facteur que l'on introduisit dans la théorie électrostatique les conceptions de la théorie *de la polarisation* (cf. § 46) ; selon cette théorie, la formation des complexes se trouverait facilitée si l'atome central est un cation d'un élément *d* de petites dimensions portant plusieurs charges et doué d'une grande action polarisante, et si les ligands sont des ions ou des molécules de grandes dimensions et fortement polarisables. Dans ce cas, les nuages électroniques de l'ion central et des ligands se déforment et se recouvrent mutuellement, ce qui renforce les liaisons chimiques.

La mise en œuvre des conceptions de la théorie de la polarisation a permis d'expliquer la stabilité des complexes, leurs propriétés acidobasiques et d'oxydoréduction ; cependant nombre d'autres propriétés des complexes ne se laissaient pas interpréter par la théorie. Ainsi, par exemple, selon la théorie électrostatique, tous les complexes tétracoordinés devraient présenter une configuration tétraédrique puisque c'est dans cette configuration que la répulsion mutuelle des ligands est réduite au minimum. Or, nous savons déjà que certains complexes du type invoqué, tels les complexes de platine (II), ont une configuration plane. La théorie électrostatique n'est pas en mesure d'expliquer la réactivité chimique particulière des complexes, leurs propriétés magnétiques et leurs colorations. Une description à la fois plus complète et plus correcte des propriétés et de la structure des complexes ne peut être donnée qu'en utilisant les conceptions quanto-mécaniques de la structure des atomes et des molécules.

Actuellement on utilise plusieurs approches à la description quanto-mécanique de la structure des complexes.

La *théorie du champ cristallin* est fondée sur l'idée que l'interaction entre l'ion central et les ligands est de nature électrostatique. Cependant, à la différence de la théorie simple, on tient compte maintenant d'une distribution spatiale différente des orbitales *d* (voir fig. 20, t. I) ; cela revient à tenir compte de la variation de l'énergie des électrons *d* de l'atome central, résultant de leur répulsion par les nuages électroniques des ligands.

Examinons l'état des orbitales *d* de l'ion central. Dans le cas d'un ion libre, les électrons occupant les cinq orbitales *d* ont même énergie (fig. 161, *a*). Supposons que les ligands créent un champ électrostatique uniforme de symétrie sphérique au centre duquel se trouve l'ion central. Dans cette hypothèse, l'énergie des orbitales *d*, subissant la répulsion des ligands, doit augmenter d'une même quantité et toutes ces orbitales restent équivalentes (fig. 161, *b*). Mais en réalité les ligands exercent des actions différentes sur les différentes orbitales *d*: si une orbitale se trouve à petite distance d'un ligand, l'énergie de l'électron occupant cette orbitale augmentera plus que si elle en était éloignée. Par exemple, dans le cas d'une répartition octaédrique des ligands autour de l'ion central, ce sont les

électrons occupant les orbitales $d_{z^2}$ et $d_{x^2-y^2}$ pointant vers les ligands qui subissent la répulsion la plus forte (fig. 162, *a* et *b*) ; ces électrons posséderont donc une énergie plus grande que dans le cas hypothétique d'un champ sphérique. Les orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$ et $d_{yz}$ pointent dans les directions passant entre les positions des ligands (fig. 162,

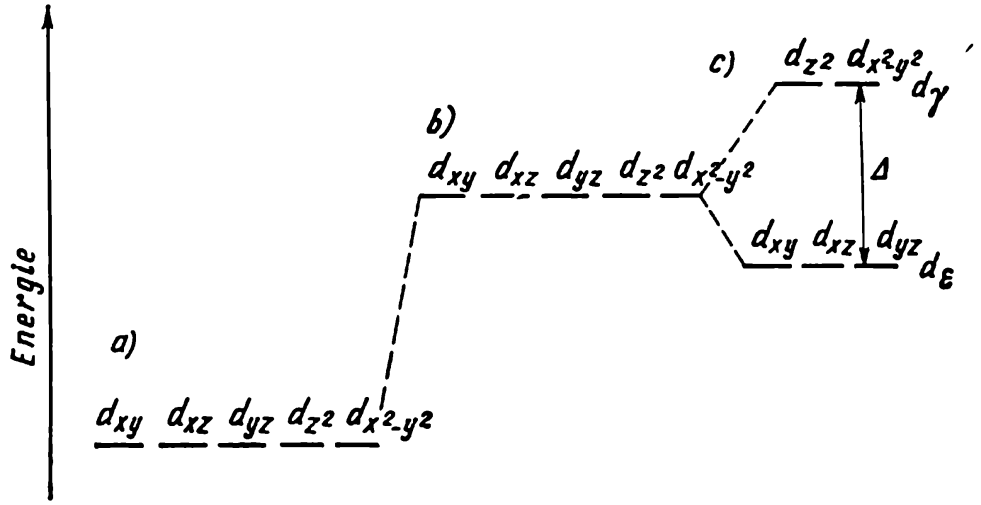



Fig. 161. Schéma des niveaux d'énergie des orbitales *d* de l'ion central : *a* — ion libre ; *b* — ion se trouvant dans un champ sphérique hypothétique ; *c* — ion se trouvant dans un champ octaédrique des ligands.

*c*), de sorte que l'énergie des électrons qui les occupent sera plus petite que dans le cas d'un champ sphérique. Ainsi, dans le champ octaédrique des ligands, le niveau *d* de l'ion central sera dédoublé

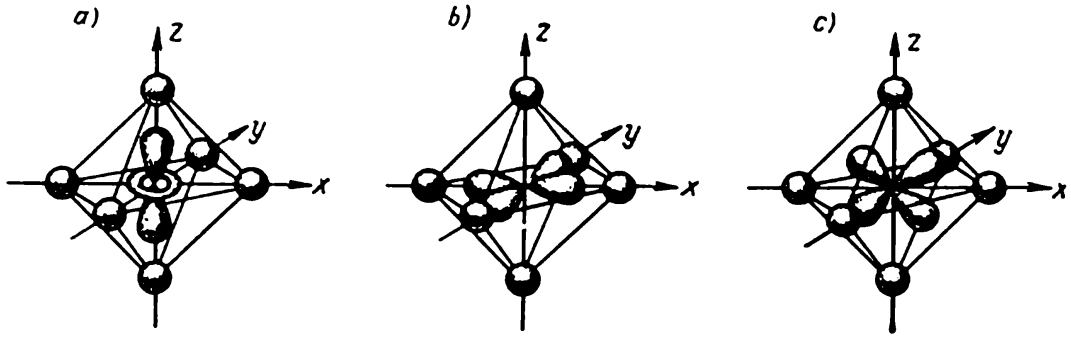



Fig. 162. Orbitales $d_{z^2}$ (*a*), $d_{x^2-y^2}$ (*b*) et $d_{xz}$ (*c*) dans un champ octaédrique des ligands (les ligands sont représentés ici par des billes).

(fig. 161, *c*) ; le niveau supérieur correspond aux orbitales $d_{z^2}$ et $d_{x^2-y^2}$ (on les désigne par $d_\gamma$ et $e_g$) et le niveau inférieur aux orbitales $d_{xy}$, $d_{xz}$ et $d_{yz}$ (on les désigne par $d_\varepsilon$ et $t_{2g}$).

La différence d'énergie entre les niveaux $d_\gamma$ et $d_\varepsilon$, appelée *énergie d'éclatement* des niveaux, est désignée par la lettre $\Delta$ ; on peut la déterminer expérimentalement par étude des spectres d'absorption

des complexes. La valeur de $\Delta$ dépend aussi bien de l'espèce de l'ion central que de celle des ligands; les ligands qui créent un champ important provoquent un éclatement plus important des niveaux, donc une plus grande valeur de $\Delta$.

D'après l'énergie d'éclatement du niveau, les ligands sont classés dans l'ordre suivant (*série* dite *spectrochimique* *):

$$\underset{\text{champ fort}}{CO.CN^-} > \text{éthylène-diamine (En)} > \underset{\text{champ moyen}}{NH_3} > SCN^- > H_2O > OH^- > \underset{\text{champ faible}}{F^- > Cl^- > Br^- > I^-}$$

En tête de cette série se trouvent les ligands créant des champs forts et à la fin les ligands créant les champs les plus faibles.

Les électrons de l'ion central se répartissent sur les orbitales $d$ de manière à minimiser l'énergie du système. Ce résultat peut être obtenu de deux manières: en occupant les orbitales $d_\varepsilon$ où leur énergie sera petite, ou bien en se répartissant uniformément sur toutes les orbitales $d$ conformément à la règle de Hund (cf. § 31). Si le nombre total des électrons se trouvant sur les orbitales $d$ de l'ion central est inférieur ou égal à trois, ils se répartissent sur les orbitales du niveau inférieur $d_\varepsilon$ conformément à la règle de Hund. Ainsi, pour l'ion $Cr^{3+}$ dont la couche externe est $3d^3$, chacun des trois électrons $d$ occupe une des orbitales $d_\varepsilon$.

La situation devient toute autre lorsque les orbitales $d$ de l'ion central comportent un nombre plus grand d'électrons. Pour qu'ils puissent se répartir sur les orbitales disponibles conformément à la règle de Hund, il faut dépenser de l'énergie pour faire passer quelques électrons sur les orbitales $d_\gamma$. D'autre part, si tous les électrons venaient se placer sur les orbitales $d_\varepsilon$, la règle de Hund serait en défaut; par conséquent il faut consentir une dépense d'énergie pour faire passer certains électrons sur des orbitales comportant chacune un seul électron. Si le champ des ligands est faible (faible énergie d'éclatement), une répartition uniforme des électrons $d$ sur toutes les orbitales $d$ apparaît plus avantageuse, et la règle de Hund est respectée; comme dans ces conditions l'ion central conserve une grande valeur de son spin résultant, le complexe est paramagnétique à *grande valeur de spin.* Dans le cas où le champ des ligands est fort (grande énergie d'éclatement), il est avantageux qu'un nombre aussi grand que possible d'électrons viennent occuper les orbitales $d_\varepsilon$; le complexe est alors diamagnétique *à faible valeur de spin.*

---

* La disposition mutuelle des ligands ayant des énergies d'éclatement comparables peut devenir autre avec un autre atome central ou même avec une autre valeur du degré d'oxydation du même atome central.

En adoptant ce point de vue, il devient possible d'expliquer pourquoi le complexe $[CoF_6]^{3-}$ est paramagnétique et le complexe $[Co(CN)_6]^{3-}$ est diamagnétique. Dans la série spectrochimique donnée ci-dessus les positions des ligands $F^-$ et $CN^-$ sont telles qu'aux ions $CN^-$ correspond une énergie d'éclatement $\Delta$ plus grande que

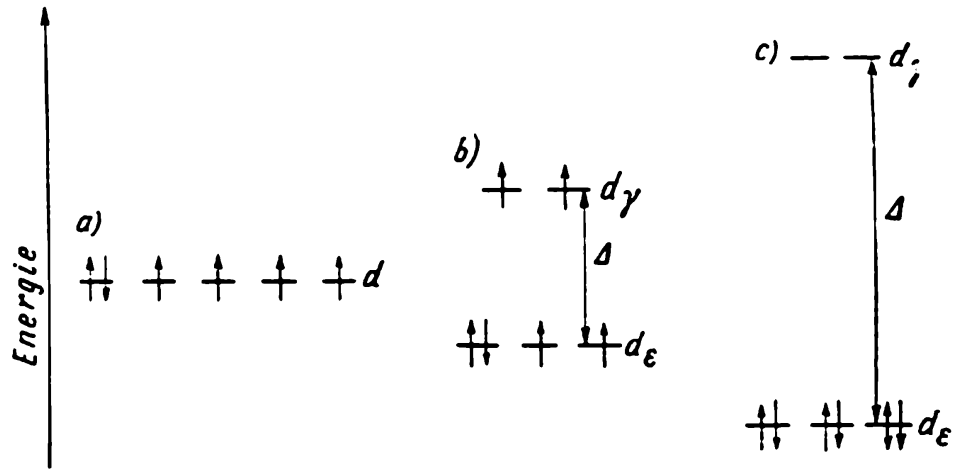



Fig. 163. Répartition des électrons de l'ion $Co^{3+}$ sur les orbitales $d$:
*a* — dans le cas hypothétique d'un champ à symétrie sphérique; *b* — dans un champ octaédrique faible des ligands (complexe $[CoF_6]^{3-}$); *c* — dans un champ octaédrique fort des ligands (complexe $[Co(CN)_6]^{3-}$).

pour les ions $F^-$. De ce fait, dans les complexes cités, les électrons de l'ion central $Co^{3+}$ se répartissent sur les orbitales $d$ de la manière indiquée sur la figure 163; le complexe $[CoF_6]^{3-}$ a un grand spin et le complexe $[Co(CN)_6]^{3-}$ a un spin petit.

Nous avons illustré la théorie du champ cristallin par des exemples de complexes à coordination octaédrique des ligands. On peut aussi bien appliquer la théorie à l'étude des complexes d'une coordination différente, tétraédrique par exemple.

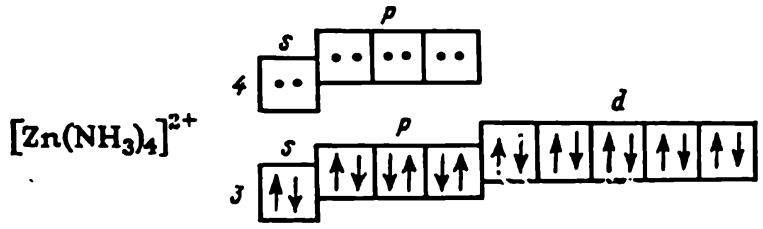
La mise en œuvre de la théorie du champ cristallin permet d'interpréter non seulement les propriétés magnétiques des complexes, mais encore leurs colorations caractéristiques. Ainsi, dans le complexe $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, l'ion $Ti^{3+}$ ne possède qu'un seul électron $d$ (configuration électronique $d^1$). A l'état non excité cet électron occupe l'une des orbitales $d_\varepsilon$ mais au prix d'une dépense d'énergie ($\Delta$ = 238 kJ/mole) il peut être excité et transféré sur l'une des orbitales $d_\gamma$. La longueur d'onde de la lumière qui est absorbée par cette transition et qui correspond à l'énergie d'excitation est égale à 500 nm; c'est cette transition qui détermine la coloration violette du complexe $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. De telles considérations permettent d'expliquer pourquoi les complexes formés par les ions $Cu^+$, $Ag^+$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$ sont généralement incolores; en effet ces ions ont la configuration électronique $d^{10}$, ce qui implique que toutes les orbitales $d$ sont occupées; les transitions des électrons des orbitales $d_\varepsilon$ sur les orbitales $d_\gamma$ sont donc impossibles. Par contre, l'ion $Cu^{2+}$ forme des complexes colorés; il a la configuration électronique $d^9$, de sorte que l'un des électrons $d_\varepsilon$ peut par excitation passer sur une orbitale $d_\gamma$.

Bien que la théorie du champ cristallin s'avérât utile pour l'interprétation des propriétés magnétiques, optiques et certaines autres encore, elle n'a pas été en mesure d'expliquer la position des ligands dans la série spectrochimique ainsi que la formation de certains complexes, notamment des composés dits « sandwich » tels que le dibenzènechrome $Cr(C_6H_6)_2$, le ferrocène $Fe(C_5H_5)_2$ et de leurs analogues. En effet, en tenant compte de l'influence exercée par les ligands sur l'ion central, la théorie du champ cristallin néglige le rôle que jouent les électrons des ligands dans l'établissement des liaisons chimiques avec l'ion central. De ce fait cette théorie n'a qu'un domaine d'application limité au cas de complexes à liaisons essentiellement ioniques entre l'atome central et les ligands.

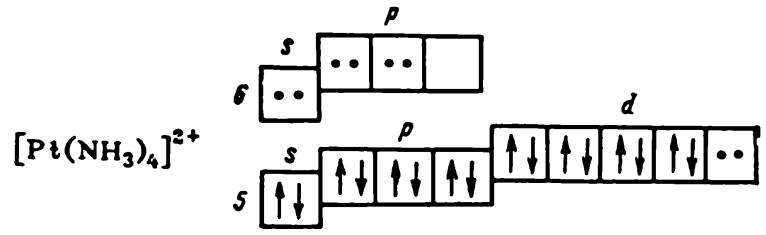
Dans son application à l'étude des complexes la *méthode des liaisons de valence* se fonde sur les mêmes considérations qui avaient été développées pour les composés chimiques ordinaires (cf. §§ 38 à 44). On tient cependant compte de ce que les liaisons qui s'établissent dans les complexes sont du type des liaisons de coordination qui apparaissent aux dépens du doublet libre de l'un des atomes et d'une orbitale libre de l'autre atome. Considérons sous cette optique la structure de quelques complexes.

Dans la molécule d'ammoniac, l'atome d'azote se trouve dans l'état d'hybridation $sp^3$ ; l'une de ses orbitales hybrides est occupée par un doublet électronique non partagé. Lorsque la molécule $NH_3$ entre en interaction avec l'ion $H^+$ en faisant jouer le mécanisme donneur-accepteur, il apparaît l'ion $NH_4^+$ de configuration tétraédrique. L'ion complexe $[BF_4]^-$ a une structure analogue ; le donneur est dans ce cas l'anion $F^-$ et l'accepteur est l'atome de bore de la molécule $BF_3$ qui dispose d'une orbitale de valence libre qui, lors de la formation de complexe, passe à l'état d'hybridation $sp^3$.

D'autres complexes des éléments du sous-groupe du zinc présentent cette même configuration géométrique (tétraèdre), par exemple $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[HgI_4]^{2-}$. Ainsi, dans le complexe $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, l'ion zinc met à la disposition des doublets des ligands (indiqués sur le schéma par des points) une orbitale $4s$ et trois orbitales $4p$ qui s'hybrident (hybridation $sp^3$) afin de réaliser la répartition des ligands aux sommets du tétraèdre

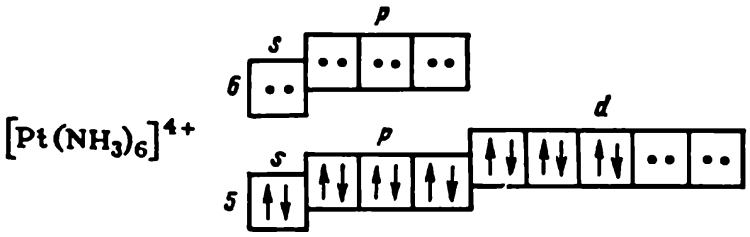


Les ions des éléments *d* où les quatre orbitales *d* sont occupées ($Pt^{2+}$, $Pd^{2+}$, $Au^{3+}$), formant des complexes tétracoordinés, mettent à la disposition des doublets libres des ligands une orbitale $(n-1)d$, une orbitale *ns* et deux orbitales *np*; par exemple, dans le complexe $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$:



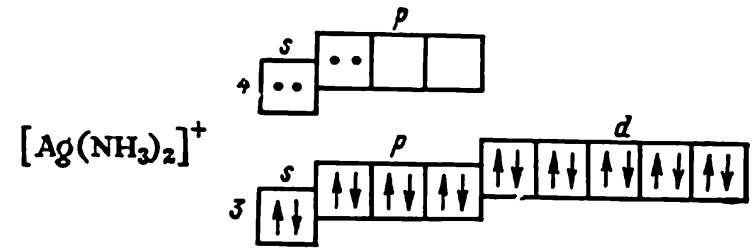

Dans ces conditions apparaît une hybridation $dsp^2$ assurant la répartition des ligands aux sommets d'un carré plan. Les complexes tels que $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[PtCl_4]^{2-}$ ont une structure plane (carrée).

A une coordinence 6 correspond l'hybridation $d^2sp^3$ et une répartition octaédrique des ligands. Par exemple, les complexes de platine (IV) sont hexacoordinés




Sont également hexacoordinés les complexes $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[RhCl_6]^{3-}$, etc.

A une coordinence 2 correspond une hybridation *sp* et les ligands présentent une structure linéaire; par exemple, pour le complexe $[Ag(NH_3)_2]^+$ on a




Ces différents exemples montrent que la méthode des liaisons de valence arrive fort bien à expliquer les valeurs des nombres de coordination et les formes géométriques des complexes. Elle permet aussi d'interpréter correctement les différences de comportement magnétique (para- et diamagnétisme) des composés complexes. Mais cette méthode ne fournit pas d'explication satisfaisante de

certaines autres propriétés (les spectres d'absorption, par exemple). Par ailleurs l'interaction entre l'atome central et les ligands ne se réduit pas seulement à un transfert des électrons du ligand, car il existe des ligands qui sont susceptibles d'accepter des électrons de l'atome métallique et de les loger sur des orbitales *d* vacantes (molécule $PF_3$ et ion $SnCl_3^-$) ou sur des orbitales antiliantes libres (molécules $C_2H_4$, CO, NO). Les ligands de cette sorte sont appelés accepteurs $\pi$ et leur liaison avec l'ion central porte le nom de liaison $\pi$ dative. La méthode des liaisons de valence n'arrive pas à expliquer la structure de nombreux complexes découverts récemment, notamment celle des complexes en sandwich dont il a été question plus haut.

*Méthode des orbitales moléculaires.* La formation des orbitales moléculaires dans les complexes s'effectue selon les mêmes principes que dans le cas de molécules biatomiques, et ces orbitales jouissent des mêmes propriétés (cf. § 45). La seule différence réside en ce que dans les complexes les orbitales moléculaires possèdent plusieurs centres et sont donc délocalisées, comme dans la molécule de benzène par exemple (cf. § 167).

Actuellement la méthode des orbitales moléculaires est devenue prépondérante dans la théorie de la structure des complexes. Elle permet notamment d'expliquer la structure et les propriétés des composés en sandwich, par exemple $Cr(C_6H_6)_2$, $Fe(C_5H_5)_2$, dans lesquels l'atome central se trouve entre deux molécules organiques cycliques auxquelles il est lié par des liaisons polycentrées délocalisées. L'application de la méthode des orbitales moléculaires à l'étude des complexes est exposée dans des monographies consacrées à ce problème.

**207. Stabilité des complexes en solution.** Nous avons déjà mentionné que la stabilité des sphères interne et externe des complexes est différente. Les particules appartenant à la sphère externe sont liées à l'ion complexe pour l'essentiel par des forces électrostatique et s'en séparent facilement en solution aqueuse.

Cette dissociation dite *primaire* est presque complète comme celle des électrolytes forts. Les ligands appartenant à la sphère interne sont attachés plus fortement à l'atome central et ne s'en séparent que difficilement. Une décomposition réversible de la sphère interne d'un complexe porte le nom de *dissociation secondaire*. Par exemple, on représentera la dissociation du complexe $[Ag(NH_3)_2]Cl$ de la manière suivante:

$$[Ag(NH_3)_2Cl] \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \quad \text{— dissociation primaire}$$
$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3 \quad \text{— dissociation secondaire}$$

La dissociation secondaire correspond à un équilibre entre la particule complexe, l'atome central et les ligands. On peut s'en

rendre compte par étude des réactions suivantes. Si on soumet une solution renfermant des ions complexes $[Ag(NH_3)_2]^+$ à l'action d'une solution d'un chlorure quelconque, aucun précipité n'apparaît, bien que dans le cas des solutions de sels d'argent ordinaires il se forme un précipité de chlorure d'argent *. Il est bien évident que la concentration des ions argent dans la solution ammoniacale est trop faible pour qu'en présence d'ions chlore même en excès puisse être atteint le produit de solubilité du chlorure d'argent ($PS_{AgCl} = 1{,}8 \cdot 10^{-10}$). Si cependant on ajoute à la solution du complexe de l'iodure de potassium, il se forme un précipité d'iodure d'argent, ce qui démontre que la solution renfermait des ions argent. Aussi faible que soit leur concentration dans la solution, elle suffit pour faire apparaître un précipité, car le produit de solubilité de l'iodure d'argent AgI n'est que de $1 \cdot 10^{-16}$, donc beaucoup plus petit que celui du chlorure d'argent. De même, par action de l'hydrogène sulfuré, on obtient un précipité de sulfure d'argent $Ag_2S$ dont le produit de solubilité est égal à $10^{-51}$.

Ces réactions se laissent décrire par les équations suivantes:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow + 2NH_3$$

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + H_2S \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2NH_3 + 2NH_4^+$$

Conformément à l'équation donnée plus haut, la dissociation des ions $[Ag(NH_3)_2]^+$ obéit, tout comme la dissociation d'un électrolyte faible, à la loi d'action de masse et peut donc être caractérisée par une constante d'équilibre portant dans notre cas le nom de *constante d'instabilité* de l'ion complexe:

$$K_{inst} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$$

Pour différents ions complexes les constantes d'instabilité ont des valeurs très variables et caractérisent leurs stabilités. Les constantes d'instabilité définies par les concentrations des ions et des molécules sont dites « de concentration ». Les constantes d'instabilité définies en termes d'activité des ions et des molécules sont plus rigoureuses, ne dépendant ni des concentrations, ni de la force ionique de la solution considérée. Ces deux modes d'expression de la constante d'instabilité des complexes se confondent lorsque la solution est très diluée.

La formule donnée ci-dessus montre avec évidence que plus *petite* est la concentration des produits de la décomposition du complexe, plus celui-ci est *stable* et plus *petite* est sa constante d'instabilité. Les particules complexes, qui sont les plus stables en solution, ont les plus petites constantes d'instabilité. En considé-

* On dit alors que l'ion argent est dissimulé.

rant plusieurs complexes de même type

| | $[Ag(NO_2)_2]^-$ | $[Ag(NH_3)_2]^+$ | $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ | $[Ag(CN_2)]^-$ |
|---|---|---|---|---|
| $K_{inst}$ | $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ | $6{,}8 \cdot 10^{-8}$ | $1 \cdot 10^{-13}$ | $1 \cdot 10^{-21}$ |

on constate que la stabilité augmente dans l'ordre dans lequel ils sont écrits. L'ion $[Ag(CN)_2]^-$ est à tel point stable que même l'addition d'iodure de potassium à ses solutions n'y fait apparaître aucun précipité d'iodure d'argent. Cependant, en soumettant ces solutions à l'action de l'hydrogène sulfuré, un précipité de sulfure d'argent apparaît puisque son produit de solubilité est extrêmement petit.

Depuis peu, pour caractériser la stabilité des complexes, on utilise de préférence la quantité inverse de la constante d'instabilité, quantité dite *constante de stabilité* du complexe. Pour l'ion $[Ag(NH_3)_2]^+$ la constante de stabilité est

$$K_{st} = \frac{1}{K_{inst}} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

Jusqu'à présent il ne s'agissait que des constantes d'instabilité ou de stabilité relatives à la décomposition des complexes en produits invariables. En réalité la décomposition des complexes en solution s'effectue suivant plusieurs étapes de dissociation consécutives, comme cela se produit pour les électrolytes faibles, tels les acides polybasiques.

Ainsi dans la solution aqueuse de $K_2[PtCl_4]$ on trouve en différentes proportions tous les complexes participant aux équilibres suivants:

$$[PtCl_4[^{2-} + H_2O \overset{K_4}{\rightleftarrows} [PtCl_3H_2O]^- + Cl^-$$

$$[PtCl_3H_2O]^- + H_2O \overset{K_3}{\rightleftarrows} [RtCl_2(H_2O)_2] + Cl^-$$

$$[RtCl_2(H_2O)_2] + H_2O \overset{K_2}{\rightleftarrows} [Pt(H_2O)_3Cl]^+ + Cl^-$$

$$[Rt(H_2O)_3Cl]^+ + H_2O \overset{K_1}{\rightleftarrows} [Pt(H_2O)_4]^{2+} + Cl^-$$

Chacun de ces équilibres est caractérisé par sa propre constante d'instabilité $K_4$, $K_3$, etc. A mesure que se détachent les ions chlorures, la charge du complexe devient de plus en plus positive et le nombre d'ions $Cl^-$ contenus dans le complexe diminue. Le détachement des ions chlorures devient de ce fait de plus en plus difficile; ainsi entre les valeurs des constantes d'instabilité de l'ion $[PtCl_4]^{2-}$ on a la relation: $K_4 > K_3 > K_2 > K_1$.

Cette allure de variation des constantes d'instabilité aux différentes étapes de dissociation s'observe dans la plupart des cas *.

* On connaît quelques déviations à cette règle, que l'on attribue à une disproportionation ou à l'influence d'autres facteurs déterminant la stabilité de l'un des produits de la dissociation.

La valeur de la constante du processus global est égale au produit des constantes partielles.

Le lecteur peut trouver dans les recueils des données chimiques des valeurs des constantes d'instabilité et de stabilité des complexes. Connaissant ces valeurs, on peut prévoir la marche des réactions entre les complexes; lorsque les valeurs des constantes de stabilité sont très différentes, la réaction évoluera dans le sens de la formation du complexe dont la constante de stabilité est la plus grande (ou ce qui revient au même, dont la constante d'instabilité est la plus petite). Par exemple, pour l'ion $[Ag(NH_3)_2]^+$, $K_{inst} = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$ et pour l'ion $NH_4^+$, $K_{inst} = 5{,}4 \cdot 10^{-1}$; aussi, sous l'action d'un acide, l'ammoniacate d'argent se décompose avec formation des ions $Ag^+$ et $NH_4^+$:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_4^+$$

D'autre part, le complexe $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, pour lequel $K_{inst} = 5 \cdot 10^{-34}$, ne se décompose pas à la température ordinaire, même sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

La chimie analytique fait largement appel aux réactions de formation des complexes. Pour prédéterminer les conditions les plus propices à la séparation des ions, on s'appuie sur les valeurs des constantes de stabilité des complexes que ces ions peuvent former.

Par exemple, les cations $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $Zn^{2+}$ forment des ammoniacates stables et solubles, tandis que les cations $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$ forment plus difficilement des complexes avec l'ammoniac et se laissent précipiter par l'ammoniac sous forme d'hydroxydes. Cette différence de comportement permet de séparer ces deux groupes de cations par réaction avec l'ammoniac. Des considérations analogues peuvent être mises en œuvre pour la séparation des anions; on peut, par exemple, précipiter un mélange de chlorures et d'iodures sous forme de AgCl et AgI, puis traiter ce précipité par l'ammoniac; le chlorure d'argent seul passe alors en solution, AgI subsistant sous forme de précipité. Pour dissoudre AgI on doit faire agir un ligand capable de fixer l'ion $Ag^+$ plus fortement que ne le fait l'iode; c'est ce que permet de faire l'ion $CN^-$, car pour le complexe $[Ag(CN)_2]^-$, $K_{inst} = 1 \cdot 10^{-21}$. L'iodure d'argent se dissout dans une solution de KCN en formant le complexe $K[Ag(CN)_2]$:

$$AgI + 2KCN \rightarrow K[Ag(CN)_2] + KI$$

Pour des complexes de même type la constante de stabilité dépend de différents facteurs dont les plus importants sont l'espèce de l'atome central et celle des ligands. Pour les complexes dont l'ion central a un faible pouvoir de polarisation (ions alcalins et alcalino-terreux, par exemple), la stabilité augmente à mesure que croît la force des interactions électrostatiques entre l'ion central et les ligands; plus leurs charges électriques sont grandes et plus leurs rayons sont petits, plus le complexe est stable. Les cations alcalins et alcalino-terreux

forment des complexes stables avec des ligands renfermant des atomes des éléments des périodes courtes (oxygène, azote) ou avec l'ion $F^-$.

Pour un autre groupe important de générateurs de complexes — les cations des métaux du groupe du platine et les ions $Hg^{2+}$, $Ag^+$, $Au^{3+}$, qui tous ont un pouvoir polarisant notable, les liaisons entre l'atome central et les ligands étant presque covalentes, les complexes les plus stables sont ceux qui renferment des ligands facilement polarisables. C'est, par exemple, le cas de l'ion $I^-$ et des ligands renfermant les atomes de P et de S.

**208. Influence de la coordination sur les propriétés de l'atome central et des ligands. Influence réciproque des ligands.** La coordination est liée à une modification de la structure électronique des ligands, ce qui entraîne une altération de leurs propriétés. C'est ce que l'on constate lorsqu'on étudie les propriétés acido-basiques des composés complexes. Tandis que les solutions aqueuses de l'ammoniac libre ont une réaction basique, les solutions du complexe $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ manifestent des propriétés d'acide et leur réaction avec les alcalis est réversible:

$$[Pt(NH_3)_6]^{4+} + OH^- \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+} + H_2O$$

La cause de la variation des propriétés de l'ammoniac réside en ce que la coordination des molécules d'ammoniac s'accompagne d'une dérive de la densité électronique vers l'atome central porteur d'une charge positive. En conséquence la charge négative efficace de l'atome d'azote dans la molécule $NH_3$ diminue fortement et de ce fait la molécule perd plus facilement un de ses protons.

D'autres molécules polaires ou fortement polarisables se comportent de la même façon dans le champ créé par les cations de certains métaux de transition; ces molécules ($H_2O$, $NH_2OH$, amines organiques) sont elles aussi des donneurs de protons. Jouant le rôle de ligands dans les complexes, elles sont susceptibles de libérer des protons dans les solutions aqueuses; au point de vue de la théorie protonique des acides et des bases (§ 87), ces molécules se comportent comme des acides. Par exemple, l'interaction de l'ion cuivre hydraté avec l'eau doit s'exprimer par l'équation

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_3OH]^+ + H_3O^+$$

Cette équation est celle de l'hydrolyse de l'ion cuivre. Cet exemple montre que l'hydrolyse des cations en solution aqueuse peut être assimilée à une dissociation acide de l'eau des aquacomplexes.

Dans le cas où un composé complexe contient une molécule d'un ligand donneur de protons (par exemple $H_2O$, $NH_3$) et une molécule du même ligand ayant déjà perdu un proton et par suite susceptible de le fixer de nouveau (par exemple $OH^-$, $NH_2^-$), ce complexe sera nécessairement amphotère. Ainsi, le complexe $[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}$, dans sa réaction avec un alcali, se comporte comme un acide et dans sa réaction avec un acide, comme une base:

$$\underset{\text{acide}}{[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}} + \underset{\text{base}}{OH^-} \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_4(NH_2)_2]^{2+} + H_2O$$

$$\underset{\text{base}}{[Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+}} + \underset{\text{acide}}{H_3O^+} \rightleftharpoons [Pt(NH_3)_6]^{4+} + H_2O$$

Les composés qui ne contiennent que des ions ayant perdu un proton ($OH^-$, $NH_2^-$, $NH_2O^-$, etc.) sont déjà des bases réelles.

Les fondements de la théorie des propriétés acido-basiques des complexes ont été élaborés par le chimiste soviétique A. Grinberg.

Lors de la formation du complexe, les propriétés de l'ion central se modifient également ; on peut s'en rendre compte en déterminant, par exemple, son potentiel d'électrode. Par exemple, pour le système $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ en solution aqueuse, le potentiel d'électrode standard $\varphi^\circ$ est égal à +0,771 V. Si on prend un complexe cyané renfermant le fer dont le degré d'oxydation est +2 ou +3, on trouve que le potentiel d'électrode du système $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ est égal à $\varphi^\circ$ = = +0,36 V ; par conséquent ce dernier système a un pouvoir oxydant plus faible que le système $Fe^{2+}/Fe^{3+}$. Dans cet exemple particulièrement typique, le passage des ions hydratés à des complexes plus stables donne lieu à une stabilisation plus forte de l'ion complexe dont l'atome central correspond au plus grand degré d'oxydation ; il s'ensuit que le pouvoir oxydant de l'ion complexe diminue.

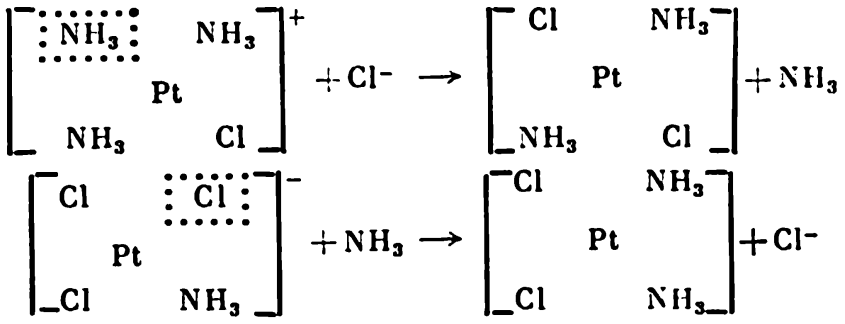
En plus de l'influence qu'exerce la formation même du complexe sur les propriétés des ligands et de l'atome central, on doit aussi tenir compte de l'influence qu'exercent les ligands les uns sur les autres au sein du complexe. Cette influence mutuelle se manifeste d'une manière particulièrement nette dans l'effet de l'action *trans* découverte par le chimiste soviétique I. I. Tcherniaev. Cet effet consiste en ce que dans le cas où ce complexe peut exister sous forme d'isomères *cis* et *trans*, l'influence réciproque des ligands se manifeste surtout lorsqu'ils se trouvent les uns par rapport aux autres en position *trans*.

Certains ligands (dits *trans*-actifs) affaiblissent l'action qu'exerce l'atome central sur les propriétés du ligand qui se trouve, par rapport au ligand considéré, en position *trans* ; les propriétés de ce ligand deviennent alors semblables à celles du ligand libre. On peut citer comme exemple de l'effet *trans* la préparation des isomères des diammines de platine (II). Lorsqu'on chauffe les tétrammines de platine (II) en présence d'acide chlorhydrique concentré, on obtient généralement des isomères *trans*, tandis que si on fait agir l'ammoniac sur $K_2[PtCl_4]$ on obtient des isomères *cis* :

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl \rightarrow \underset{\text{isomère } trans}{[Pt(NH_3)_2Cl_2]} + 2NH_4Cl$$

$$K_2[PtCl_4] + 2NH_3 \rightarrow \underset{\text{isomère } cis}{[Pt(NH_3)_2Cl_2]} + 2KCl$$

Ce résultat est dû à ce que l'ion $Cl^-$ exerce un effet *trans* plus important que la molécule $NH_3$ ; dans les complexes intermédiaires un des ligands (encadré) est de ce fait en position instable :



Pour évaluer l'effet *trans* des ligands on utilise également les propriétés cinétiques des réactions de substitution. D'après leur aptitude à favoriser les réactions de substitution du ligand se trouvant en position *trans*, les différents ligands se présentent dans l'ordre suivant : $CN^-$, $C_2H_4$, $CO > NO_2^-$, $I^-$, $SCN^- > Br^- > Cl^- > OH^- > > NH_3 > H_2O$.

L'effet *trans* a été pour l'essentiel mis en évidence par étude des complexes de Pt (II), mais il se laisse déceler aussi dans les complexes ayant pour ion central Pt (IV), Co (III), Au (III), Pd (II), Rh (I). L'effet *trans* est un effet électronique déterminé par une variation de la densité électronique. Une des premières tentatives d'interprétation de l'effet *trans* était fondée sur les conceptions des effets de polarisation : les ligands manifestant un important effet *trans* ont une enveloppe électronique facilement déformable et sont des réducteurs énergiques (A. Grinberg, B. Nékrassov). Il s'avéra plus tard qu'il était nécessaire de tenir également compte de l'aptitude du ligand à établir des liaisons $\pi$ avec l'atome central.

A. A. Grinberg et ses collaborateurs ont mis en évidence, outre l'effet *trans*, un effet *cis* des ligands qui cependant est un effet d'interaction des ligands notablement plus faible. La variation des propriétés de l'atome central lorsqu'il forme des complexes, ainsi que l'existence des effets d'interactions *trans* et *cis* entre les ligands, est conforme à la théorie de la structure chimique de Boutlerov, qui tient compte de tous les types d'interaction mutuelle des atomes et des groupements d'atomes dans les molécules (cf. § 37 et 162).

CHAPITRE XIX

# DEUXIÈME GROUPE DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

## Sous-groupe principal du deuxième groupe

Le sous-groupe principal du deuxième groupe comporte le éléments suivants : *béryllium*, *magnésium*, *calcium*, *strontium*, *baryum* et *radium*. Tous ces éléments, le béryllium excepté, ont des propriétés nettement métalliques. A l'état libre ce sont des substances d'une couleur blanc argenté, plus dures que les métaux alcalins, ayant des températures de fusion relativement élevées. D'après leurs densités, ce sont des métaux légers (sauf le radium). Les principales propriétés de ces métaux sont répertoriées dans le tableau 35.

Les deux premiers éléments occupent dans leur sous-groupe une place à part, leurs propriétés étant sensiblement différentes de celles des quatre autres éléments. Par ses propriétés le béryllium ressemble à l'aluminium (« similitude en diagonale », cf. § 209).

Tous les isotopes du radium, dernier élément du sous-groupe, sont radioactifs. L'isotope $^{226}Ra$ qui a une grande durée de vie, fut utilisé en radiothérapie ; actuellement on utilise pour cela les isotopes d'autres éléments radioactifs, moins onéreux, que l'on produit artificiellement dans les réacteurs nucléaires.

Les couches électroniques périphériques des atomes de tous ces éléments comportent deux électrons ; dans l'atome de béryllium la couche sous-jacente renferme deux électrons, tandis que celles des atomes de tous les autres éléments en contiennent huit. Les deux électrons de la couche périphérique peuvent se détacher sans difficulté des atomes qui se transforment alors en ions positifs bivalents. Aussi ces éléments sont-ils presque aussi actifs que les métaux alcalins. Tout comme les métaux alcalins, ils s'oxydent rapidement à l'air et peuvent se substituer à l'hydrogène de l'eau dès la température ambiante. Cependant le béryllium et le magnésium ne réagissent avec l'eau que très lentement parce que les hydroxydes qui se forment dans cette réaction sont peu solubles dans l'eau ; ces hydroxydes recouvrent la surface du métal et freinent l'évolution ultérieure de la réaction. Les hydroxydes des quatre autres métaux étant plus solubles dans l'eau, la réaction avec l'eau progresse beaucoup plus vite.

Le calcium, le strontium et le baryum sont connus depuis longtemps sous le nom de métaux *alcalino-terreux*. Cette dénomination provient de ce que leurs hydroxydes, tout comme les hydroxydes de sodium et de potassium, ont des propriétés alcalines, tandis que leurs oxydes sont aussi réfractaires que les oxydes d'aluminium et des métaux lourds qui jadis étaient tous désignés sous le nom de *terres*.

Par combustion des métaux alcalino-terreux on obtient toujours des oxydes. Les peroxydes, lorsqu'ils se forment, sont beaucoup plus instables que les peroxydes des métaux alcalins.

*Tableau 35*

**Propriétés du béryllium, du magnésium et des métaux alcalino-terreux**

| | Be | Mg | Ca | Sr | Ba | Ra |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Structure de la couche électronique externe de l'atome | $2s^2$ | $3s^2$ | $4s^2$ | $5s^2$ | $6s^2$ | $7s^2$ |
| Rayon atomique, nm | 0,113 | 0,160 | 0,197 | 0,215 | 0,221 | 0,235 |
| Energie d'ionisation de l'atome $E \rightarrow E^+$, eV | 9,32 | 7,65 | 6,11 | 5,69 | 5,21 | 5,28 |
| $E^+ \rightarrow E^{2+}$, eV | 18,21 | 15,03 | 11,87 | 11,03 | 10,00 | 10,15 |
| Rayon de l'ion $E^{2+}$, nm | 0,034 | 0,074 | 0,104 | 0,120 | 0,138 | 0,144 |
| Valeur standard de l'enthalpie d'atomisation du métal à 25 °C, kJ par mole d'atomes | 320,5 | 150,2 | 192,5 | 164,0 | 175,7 | 130 |
| Densité, g/cm³ | 1,85 | 1,74 | 1,54 | 2,63 | 3,76 | ~ 6 |
| Température de fusion, °C | 1285 | 651 | 850 | 770 | 710 | 960 |
| Température d'ébullition, °C | 2970 | 1107 | 1480 | 1380 | ~ 1640 | 1140 |
| Valeur standard du potentiel d'électrode du processus $E^{2+} + 2e^- = E$, V | −1,847 | −2,363 | −2,866 | −2,888 | −2,905 | ~ −2,92 |

Les oxydes de calcium, de strontium et de baryum se combinent directement à l'eau en formant des hydroxydes. La solubilité des hydroxydes augmente à mesure que l'on progresse vers le bas de la colonne. Dans le même ordre augmentent les propriétés basiques des hydroxydes.

Les métaux alcalino-terreux se combinent à l'hydrogène pour former des hydrures analogues aux hydrures des métaux alcalins (par exemple $CaH_2$).

Les métaux alcalino-terreux sont remarquables par leur aptitude à se combiner à l'azote, aptitude qui augmente avec la masse atomique. Dès la température ordinaire, les métaux alcalino-terreux fixent lentement l'azote en donnant des nitrures.

A la différence des sels des métaux alcalins, nombre des sels des métaux alcalino-terreux sont peu solubles dans l'eau; ce sont notamment les carbonates, les sulfates, les phosphates et d'autres encore.

Dans tous leurs composés les métaux alcalino-terreux présentent un degré d'oxydation égal à $+2$.

**209. Le béryllium.** Le béryllium est un métal peu répandu dans l'écorce terrestre [0,0004 % (en masse)]. Il entre dans la composition de certains minerais dont le plus important est le béryl $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Certaines variétés du béryl, colorées par des impuretés, sont des pierres précieuses; elles portent alors le nom d'émeraude (vert), ou celui d'aigue-marine (bleu-vert).

On prépare le béryllium métallique par électrolyse ignée de ses composés, notamment du chlorure de béryllium. L'électrolyte est un bain fondu contenant 50 % (en masse) de $BeCl_2$ et 50 % (en masse) de NaCl; l'utilisation de ce mélange de chlorures permet d'abaisser la température d'électrolyse jusqu'à 300 °C (le chlorure de béryllium pur fond, lui, à 440 °C).

Le béryllium est un métal de grande dureté, mais fragile; c'est un métal léger de couleur blanche. Il résiste bien à la corrosion, car il se recouvre d'une couche d'oxyde qui le protège de la corrosion. L'eau n'exerce pratiquement pas d'action sur le béryllium; il se dissout dans les acides avec dégagement d'hydrogène.

Il est remarquable que le béryllium se dissout tout aussi bien dans les solutions aqueuses des alcalis en formant des *hydroxobéryllates*:

$$Be + 2NaOH + 2H_2O = \underset{\substack{\text{tétrahydroxo-}\\\text{béryllate de}\\\text{sodium}}}{Na_2[Be(OH)_4]} + H_2\uparrow$$

Le béryllium métallique possède des propriétés remarquables. En plaquettes minces il a un bon pouvoir de transmission des rayons X et constitue de ce fait un matériau irremplaçable pour la fabrication des fenêtres d'émission des tubes à rayons X. Le principal domaine d'application du béryllium est la fabrication d'alliages spéciaux où il figure comme élément d'addition. En plus des bronzes

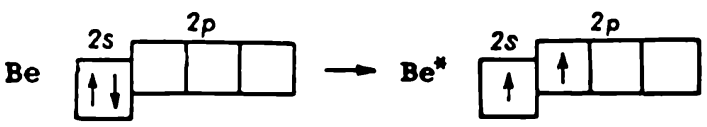
au béryllium (voir § 200) on utilise des alliages de nickel renfermant de 2 à 4 % de Be, qui présentent des caractéristiques de résistance à la corrosion, de résistance mécanique et d'élasticité semblables ou même supérieures à celles des meilleurs aciers inoxydables. Ces alliages sont utilisés pour la fabrication des ressorts et des instruments chirurgicaux. L'addition de petites quantités de béryllium aux alliages de magnésium leur confère une meilleure résistance à la corrosion. Ces alliages, ainsi que les alliages d'aluminium additionnés de béryllium, sont utilisés dans la construction aéronautique. Le béryllium est un des meilleurs modérateurs et réflecteurs de neutrons dans les réacteurs nucléaires à haute température de fonctionnement. Il n'est donc pas étonnant que la production de béryllium ne cesse de croître.

Nous avons indiqué ci-dessus que la couche électronique se trouvant juste au-dessous de la couche périphérique a une structure différente de celle des atomes de tous les autres éléments de ce sous-groupe ; ces derniers renferment sur ces couches huit électrons, tandis que dans l'atome de béryllium on n'en trouve que deux. Il s'ensuit que, comparé aux atomes des autres éléments du sous-groupe (cf. tableau 35), le rayon de l'atome et surtout celui de l'ion béryllium sont fort petits ; par suite son énergie d'ionisation est grande et le réseau cristallin du béryllium est très stable (haute température de fusion et grande valeur de l'enthalpie d'atomisation).

Cette particularité de la structure électronique de l'atome de béryllium se reflète sur les propriétés de ses composés. Ainsi $Be(OH)_2$ est la seule base du sous-groupe ayant des propriétés amphotères (voir plus bas). D'autre part, tandis que le magnésium et les métaux alcalino-terreux forment des composés ioniques, dans les composés de béryllium ses atomes sont liés aux autres atomes plutôt par des liaisons covalentes qu'ioniques.

Dans ses propriétés chimiques, le béryllium présente une ressemblance remarquable avec l'aluminium figurant dans le troisième groupe et dans la troisième période du système périodique, donc à droite et plus bas que le béryllium. Cette similitude des propriétés d'éléments se trouvant en position dite diagonale s'observe non seulement pour le béryllium, mais aussi pour d'autres éléments. C'est ainsi que par de nombreuses propriétés chimiques le bore ressemble au silicium.

La formation des composés de formule $BeX_2$ (par exemple $BeCl_2$) résulte de l'excitation des atomes de béryllium :



Comme à l'état excité apparaissent des électrons célibataires, deux liaisons covalentes s'imposent et il se produit une hybridation *sp*; les électrons de valence donnent naissance à deux nuages électroniques hybrides *sp* équivalents mais allongés dans des sens opposés le long d'une certaine direction. Par suite les molécules $BeX_2$ ont une configuration linéaire. L'hybridation *sp* des orbitales dans l'atome de béryllium a été décrite au § 42 (voir aussi fig. 39).

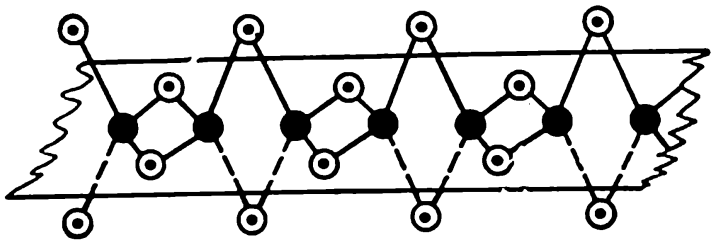
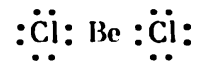
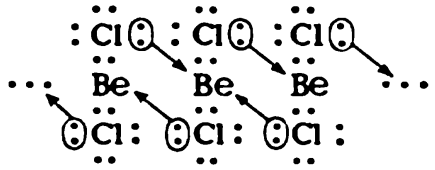


Fig. 164. Schéma illustrant la configuration géométrique du polymère linéaire $(BeCl_2)_n$ :
cercles noirs — atomes de béryllium ; cercles blancs — atomes de chlore.

Dans les molécules telles que $BeCl_2$ le nombre total des électrons de valence est insuffisant pour saturer la couche périphérique de l'atome de béryllium ; aussi dit-on que ces molécules sont *déficientes en électrons*. Par exemple dans la molécule $BeCl_2$



la couche périphérique de l'atome de béryllium ne renferme que quatre électrons ; de ce fait il peut se comporter comme accepteur de doublets électroniques et établir deux nouvelles liaisons covalentes selon le mode donneur-accepteur. Quant aux atomes de chlore de la molécule $BeCl_2$, chacun d'eux dispose de doublets non partagés et peut donc se comporter en donneur. Lorsqu'on condense les vapeurs de chlorure de béryllium, il s'établit entre les molécules de $BeCl_2$ de nouvelles liaisons covalentes illustrées par le schéma



La condensation de la vapeur de $BeCl_2$ conduit à la formation de chaînes polymères linéaires où les atomes de chlore servant de ponts assurent la liaison mutuelle des atomes de béryllium. La figure 164 donne une représentation schématique du polymère linéaire $BeCl_2$ ; on voit que dans $BeCl_2$ la covalence et la coordinence du béryllium sont égales à quatre.

Cette valeur de la covalence et de la coordinence est usuelle dans nombre de composés stables du béryllium. Ainsi l'interaction de $BeF_2$ avec les fluorures des métaux alcalins conduit à l'apparition de fluorobéryllates complexes renfermant l'ion $BeF_4^{2-}$ :

$$BeF_2 + 2KF = K_2[BeF_4]$$

tétrafluorobéryllate de potassium

Dans ce composé l'atome de béryllium se trouve dans un état d'hybridation $sp^3$ et par suite l'ion $BeF_4^{2-}$ a une configuration tétraédrique. Une configuration tétraédrique des atomes de béryllium et d'oxygène se retrouve dans l'oxyde de béryllium cristallin. En solutions aqueuses l'ion béryllium existe probablement sous forme de tétraèdres constitués par les aquacomplexes $[Be(H_2O)_4]^{2+}$.

L'*oxyde de béryllium* BeO est une substance blanche très réfractaire que l'on utilise comme matériau réfractaire de grande stabilité chimique (dans les moteurs à réaction, pour la fabrication de creusets, en électrotechnique) ; il trouve des applications comme matériau de construction dans les réacteurs nucléaires.

L'*hydroxyde de béryllium* $Be(OH)_2$ est une substance amphotère, ce qui le distingue des hydroxydes alcalino-terreux. Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais se dissout aisément aussi bien dans les acides que dans les alcalis ; dans ce dernier cas on voit apparaître des hydroxybéryllates :

$$Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Be(OH)_4]$$

Les propriétés acides de l'hydroxyde de béryllium sont peu marquées et par suite les béryllates s'hydrolysent fortement en solution aqueuse.

La majorité des sels de béryllium, dont le sulfate, sont solubles dans l'eau, tandis que les sulfates des métaux alcalino-terreux sont pratiquement insolubles dans l'eau. Comme les ions $Be^{2+}$ s'hydrolysent en solution aqueuse, celle-ci a une réaction acide.

*Tous les composés de béryllium sont toxiques.* Il est dangereux de séjourner dans une atmosphère contenant de la poussière de béryllium ou de ses composés.

**210. Le magnésium.** Le magnésium est fort répandu dans l'écorce terrestre. On trouve à l'état naturel de grandes quantités de carbonate de magnésium qui constitue le minéral *magnésite* ($MgCO_3$), ainsi que le minéral *dolomite* ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$).

Le sulfate et le chlorure de magnésium entrent dans la composition des minéraux du potassium : le *kaïnite* $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ et la *carnallite* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. L'eau de mer renferme l'ion $Mg^{2+}$, ce qui détermine son goût amer. L'écorce terrestre renferme près de 2 % (en masse) de magnésium.

On prépare le magnésium surtout par électrolyse ignée du chlorure de magnésium ou de la carnallite déshydratée.

Le magnésium est un métal très léger de couleur blanc argenté. Il s'altère fort peu à l'air, car il s'y recouvre d'une mince pellicule d'oxyde qui le protège de l'oxydation ultérieure.

Bien que dans la série des potentiels d'électrode le magnésium se trouve bien au-dessus de l'hydrogène, il ne décompose l'eau que très lentement, l'hydroxyde de magnésium étant très peu soluble dans l'eau. Le magnésium se dissout bien dans les acides avec dégagement d'hydrogène. Les alcalis n'attaquent pas le magnésium. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il se consume en formant l'oxyde de magnésium MgO et une petite quantité de nitrure de magnésium $Mg_3N_2$.

Le principal domaine d'application du magnésium métallique est la fabrication d'alliages légers. Par alliage avec de petites quantités d'autres métaux, les propriétés mécaniques du magnésium se trouvent nettement améliorées : il devient plus dur, plus résistant et résiste mieux à la corrosion. Les alliages dits Electron : Mg — Al — Zn, Mg — Mn et Mg — Zn — Zr sont particulièrement intéressants, notamment ceux du système Mg — Al — Zn contenant de 3 à 10 % de Al et de 0,2 à 3 % de Zn. Ces alliages ont une densité très faible ($\sim$1,8 g/cm$^3$) et sont utilisés dans la construction aérospatiale et aéronautique, dans la construction automobile et les appareils de mesure et de contrôle. Le principal inconvénient des alliages de magnésium est leur faible résistance à la corrosion dans une atmosphère humide et dans l'eau de mer.

Le magnésium non allié trouve des applications en métallurgie où par magnésiothermie on prépare différents métaux, notamment le titane. Dans la fabrication de certains aciers et de certains alliages non ferreux, on utilise le magnésium pour les débarrasser de l'oxygène et du soufre. Il est largement utilisé dans la synthèse organique et permet de préparer de nombreuses classes de substances organiques et des composés organométalliques. Les mélanges de poudre de magnésium et d'un oxydant sont employés dans la fabrication des fusées d'éclairage.

L'*oxyde de magnésium* MgO est le plus souvent préparé par calcination de la magnésite naturelle $MgCO_3$. C'est une poudre blanche volumineuse qui porte le nom de *magnésie calcinée*. Possédant une haute température de fusion (près de 3000 °C), l'oxyde de magnésium sert à la fabrication de creusets, de briques et de tubes réfractaires.

L'*hydroxyde de magnésium* $Mg(OH)_2$ s'obtient, sous forme d'un précipité blanc, insoluble, par action d'alcalis sur les sels de magnésium solubles. A la différence de l'hydroxyde de béryllium, il ne possède que des propriétés basiques ; c'est une base de force moyenne.

Le *sulfate de magnésium* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ou *sel amer* se trouve dans l'eau de mer ; à la différence des sulfates alcalino-terreux, il a une grande solubilité dans l'eau.

Le *chlorure de magnésium* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ forme des cristaux incolores, solubles dans l'eau et déliquescents à l'air. Le sel de cuisine non raffiné est hygroscopique parce qu'il contient de petites quantités de chlorure de magnésium.

Le *carbonate de magnésium* $MgCO_3$ existe à l'état naturel sous forme de minéral magnésite.

Lorsque l'on fait agir la soude sur un sel soluble de magnésium, on obtient un mélange de carbonates basiques utilisé en thérapeutique sous le nom de *magnésie blanche.*

L'hydroxychlorure de magnésium MgOHCl trouve d'importantes applications industrielles. Le produit technique est préparé par malaxage de l'oxyde de magnésium avec une solution aqueuse concentrée de chlorure de magnésium ; ce mélange porte le nom de *ciment magnésien* (ou *ciment Sorel*). Ce mélange durcit avec le temps en se transformant en une masse dense de couleur blanche qui se laisse polir. Le durcissement serait dû à ce que le sel basique qui, initialement, se forme selon l'équation

$$MgO + MgCl_2 + H_2O = 2MgOHCl$$

se polymérise en chaînes —Mg—O—Mg—O—Mg— aux extrémités desquelles se fixent les atomes de chlore et les groupements hydroxyles.

En tant que liant le ciment magnésien est utilisé dans la fabrication des meules, des plaques, etc. ; aggloméré avec de la sciure de bois fine, il donne la xylolite pour parquets, revêtement ignifuge.

Les silicates naturels de magnésium tels le *talc* $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ et surtout l'*amiante* $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ trouvent de nombreuses applications. L'amiante qui est ignifuge, mauvais conducteur de la chaleur et a une structure fibreuse, est un excellent matériau calorifuge.

Tous les sols renferment de petites quantités de sels de magnésium dont la présence est indispensable au développement des plantes, car la chlorophyle contient du magnésium.

**211. Le calcium.** Le calcium est un des éléments les plus répandus dans la nature. Sa teneur dans l'écorce terrestre atteint 3 % (en masse) environ. Il existe à l'état de nombreux gisements de calcaire, de craie, de marbre, qui tous sont des variétés naturelles du carbonate de calcium $CaCO_3$. On trouve également de grandes quantités de gypse (pierre à plâtre) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, de phosphorite $Ca_3(PO_4)_2$ et de différents silicates contenant du calcium.

On prépare le calcium métallique principalement par électrolyse du chlorure de calcium fondu. Le métal ainsi obtenu renferme comme impureté du $CaCl_2$. Il faut donc le soumettre à la fusion ou à la distillation si on veut obtenir un métal pur ; ces processus d'affinage s'effectuent sous vide.

Une certaine quantité de calcium est obtenue par aluminothermie; on peut également le préparer par dissociation thermique du carbure de calcium $CaC_2$.

Le calcium est un métal malléable, de couleur blanche et assez dur. A l'air il se recouvre rapidement d'une couche d'oxyde et au chauffage il brûle à l'air avec une flamme rougeâtre. A froid il réagit assez lentement avec l'eau, mais au chauffage il déplace l'hydrogène de l'eau et se transforme en hydroxyde. Le calcium est un métal très actif qui se combine aux halogènes, au soufre, à l'azote et qui réduit à chaud de nombreux oxydes métalliques.

Les applications industrielles du calcium métallique sont toutes liées à sa grande réactivité chimique. Il sert à la réduction des métaux tels que l'uranium, le chrome, le zirconium, le césium, le rubidium à partir de leurs composés, à l'extraction de l'oxygène et du soufre de l'acier et de certains alliages, à la déshydratation des liquides organiques et on l'utilise comme getter dans la fabrication des tubes à vide. Il est aussi utilisé comme élément d'addition aux alliages de plomb.

En chauffant le calcium métallique dans un courant d'hydrogène on obtient l'hydrure de calcium.

L'*hydrure de calcium* $CaH_2$ est une substance blanche ressemblant aux sels, qui réagit énergiquement avec l'eau en dégageant de l'hydrogène:

$$CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2 \uparrow$$

Du fait de son aptitude à libérer de grandes quantités d'hydrogène *, l'hydrure de calcium est parfois utilisé pour produire ce gaz. On l'utilise aussi comme agent desséchant, capable de capter l'eau des hydrates cristallins.

L'*oxyde de calcium* CaO est une substance blanche très réfractaire qui ne fond qu'à 2600 °C environ. Sa dénomination technique est *chaux vive* (ou *calcinée*), ce qui caractérise son procédé de préparation — la calcination du carbonate de calcium (calcaire ou craie).

Le calcination du carbonate s'effectue dans des fours de grande hauteur dits *fours à cuve*. On charge ces fours en alternant des couches de calcaire et de combustible et on allume par le bas. Au chauffage le carbonate de calcium se décompose:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CO_2 + CaO \qquad -178 \text{ kJ}$$

Comme les concentrations sont constantes dans les phases solides, la constante d'équilibre de la réaction s'exprime par l'égalité

$$K = [CO_2]$$

Comme la concentration d'un gaz peut s'exprimer par sa pression partielle, cette égalité signifie que l'équilibre dans le système

* L'interaction de 1 kg de $CaH_2$ avec l'eau produit près de 1000 l d'hydrogène.

s'établit pour une pression partielle déterminée du bioxyde de carbone. *La pression partielle d'équilibre d'un gaz qui se forme par dissociation d'une substance porte le nom de pression de dissociation de cette substance.* La pression de dissociation du carbonate de calcium à différentes températures a les valeurs suivantes:

| Température, °C | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pression de dissociation, | | | | | | |
| kPa | 0,015 | 0,313 | 3,37 | 22,4 | 103,1 | 361,3 |
| mm Hg | 0,11 | 2,35 | 25,3 | 168 | 773 | 2710 |

Pour rompre l'équilibre établi et obtenir une nouvelle quantité d'oxyde de calcium, on doit ou bien augmenter la température ou bien éloigner une partie du bioxyde de carbone produit afin d'abaisser sa pression partielle. Si on s'arrange pour qu'à une certaine température la pression partielle du bioxyde de carbone soit constamment inférieure à la pression de dissociation, la décomposition du carbonate de calcium se produira sans discontinuer. Aussi l'efficacité de la calcination du carbonate de calcium est déterminée par une bonne ventilation du four assurant l'évacuation du bioxyde de carbone et permettant de préparer l'oxyde de calcium à plus basse température. Si on arrose la chaux calcinée par de l'eau, il se produit une réaction qui dégage une grande quantité de chaleur. Une partie de l'eau se vaporise et les blocs de chaux calcinée se désagrègent en se transformant en hydroxyde de calcium:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \qquad +65 \text{ kJ}$$

Cette réaction porte le nom d'*extinction* de la chaux vive et l'hydroxyde formé celui de *chaux éteinte.*

L'*hydroxyde de calcium* $Ca(OH)_2$ est une base forte, peu soluble dans l'eau: à 20 °C un litre d'eau n'en dissout que 1,56 g. La solution aqueuse saturée de $Ca(OH)_2$ s'appelle l'*eau de chaux* et présente une réaction basique. A l'air l'eau de chaux devient rapidement trouble, car absorbant le bioxyde de carbone de l'air, il s'y forme du carbonate de calcium insoluble dans l'eau.

La chaux éteinte est largement utilisée dans le bâtiment; en la mélangeant au sable et à l'eau, on obtient le *mortier* qui sert de liant dans la construction de murs en briques. La chaux éteinte sert également au plâtrage. Le durcissement de la chaux s'effectue d'abord par suite de l'évaporation de l'eau, puis par suite de l'absorption de l'anhydride carbonique qu'elle tire de l'atmosphère ambiante, ce qui conduit à la formation du carbonate de calcium:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Comme la teneur de l'air en $CO_2$ est petite, le durcissement s'effectue très lentement; étant donné que cette réaction s'accompagne de la formation d'eau, dans les bâtiments bâtis à l'aide de mortier de chaux l'humidité persiste pendant longtemps.

Nous avons déjà examiné les propriétés des principaux sels de calcium dans les paragraphes consacrés aux acides correspondants.

**212. Dureté des eaux naturelles et leur adoucissement.** Comme le calcium est très répandu dans la nature, les eaux naturelles en contiennent toujours. Des sels de calcium existant à l'état naturel, seul le gypse présente une certaine solubilité dans l'eau ; cependant, si l'eau contient du bioxyde de carbone, le carbonate de calcium peut également passer en solution à l'état de bicarbonate de calcium $Ca(HCO_3)_2$.

On dit d'une eau naturelle contenant en solution une grande quantité de sels de calcium ou de magnésium que c'est une *eau dure*, par opposition à une *eau douce* qui ne contient que peu de sels de calcium ou de magnésium ou n'en contient pas du tout.

La teneur totale de l'eau en ces sels caractérise la dureté totale de l'eau. Celle-ci se subdivise en dureté carbonique et non carbonique. La première est due à la présence de bicarbonates solubles de calcium et de magnésium, la seconde à la présence de sels d'acides forts — sulfates et chlorures de calcium et de magnésium. Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps une eau de dureté carbonique, on voit apparaître un dépôt constitué principalement par du carbonate de calcium, avec dégagement de $CO_2$. L'apparition de ces deux substances résulte de la décomposition du bicarbonate de calcium :

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Aussi désigne-t-on la dureté carbonique sous le nom de dureté *temporaire*. Pour caractériser quantitativement la dureté temporaire d'une eau, on indique la quantité de bicarbonates qui se décompose en une heure d'ébullition. La dureté résiduelle qui subsiste après cette ébullition porte le nom de dureté *permanente*.

En U.R.S.S., on exprime la dureté de l'eau par la somme des milliéquivalents d'ions calcium et magnésium contenus dans un litre d'eau. Un milliéquivalent (méq) de dureté correspond à une teneur de 20,04 mg/l de $Ca^{2+}$ ou à 12,16 mg/l de $Mg^{2+}$.

La dureté des eaux naturelles varie dans de larges limites ; elle varie d'un bassin à l'autre et dans un même fleuve elle varie d'une saison à l'autre (elle est minimale au temps des crues). Dans le tableau 36 on indique la dureté de l'eau de plusieurs fleuves de l'U.R.S.S. pendant la période d'été.

Les eaux des mers sont beaucoup plus dures que les eaux des fleuves et des lacs. L'eau de la mer Noire a une dureté totale égale à 65,5 méq/l. La dureté moyenne des eaux de l'océan mondial est de 130,5 méq/l (22,5 méq/l de $Ca^{2+}$ et 108 méq/l de $Mg^{2+}$).

Lorsqu'une eau contient de grandes quantités de sels de calcium ou de magnésium, elle est inutilisable pour un grand nombre d'applications techniques. Si, par exemple, on alimente pendant longtemps des chaudières avec une eau dure, leurs parois se recouvrent

*Tableau 36*

**Dureté de l'eau de quelques fleuves de l'U.R.S.S.**

| Nom du fleuve | Localité | Dureté en méq/l | | |
|---|---|---|---|---|
| | | totale | temporaire | permanente |
| Volga | Volsk | 5,9 | 3,5 | 2,4 |
| Dniepr | Razoumovka | 3,7 | 3,2 | 0,5 |
| Don | Aksakaïskaïa | 5,6 | 4,3 | 1,3 |
| Enisseï | Krasnoïarsk | 1,3 | 1,2 | 0,1 |
| Moskova | Tatarovo | 4,2 | 4,1 | 0,1 |
| Néva | Ivanovskoé | 0,5 | 0,5 | 0 |

d'une couche de tartre; lorsque l'épaisseur de cette couche atteint 1 mm, elle réduit déjà considérablement la transmission de chaleur, ce qui entraîne une consommation accrue de combustible. En outre la présence de tartre peut entraîner la fissuration ou le gonflement des tubes de chauffage ou celle des parois de la chaudière elle-même.

Une eau dure ne forme pas de mousse avec le savon, car les sels de sodium d'acides gras (palmitique et stéarique) contenus dans le savon et qui sont solubles dans l'eau se transforment en sels de calcium insolubles:

$$\underset{\text{stéarate de sodium}}{2C_{17}H_{35}COONa} + CaSO_4 = \underset{\text{stéarate de calcium}}{(C_{17}H_{35}COO)_2Ca}\downarrow + Na_2SO_4$$

On ne peut utiliser les eaux dures dans certains processus technologiques tels que la teinture.

Ces différents exemples montrent bien que pour pouvoir utiliser l'eau dans l'industrie il est nécessaire de la débarrasser au préalable de sels de calcium et de magnésium. L'élimination de ces sels, portant le nom d'*adoucissement de l'eau*, est une des opérations de traitement des eaux naturelles utilisées pour l'alimentation des chaudières et des processus technologiques.

Le traitement des eaux a pour objet de les débarrasser des suspensions grossières et colloïdales, ainsi que des substances qui y sont dissoutes. Les particules en suspension sont éliminées par filtration après leur coagulation préalable à l'aide de sels (en général $Al_2(SO_4)_3$) ajoutés à l'eau traitée.

Pour adoucir l'eau on utilise les procédés de précipitation et d'échange ionique. Le procédé de précipitation consiste à faire passer les cations $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$ en des composés peu solubles qui précipitent. On y arrive ou par ébullition de l'eau ou par addition de réactifs convenablement choisis. Pendant l'ébullition des bicarbonates de calcium et de magnésium se transforment en $CaCO_3$

et en $Mg(OH)_2$ :

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 = Mg(OH)_2 \downarrow + 2CO_2 \uparrow$$

on n'élimine ainsi rien que la cause de la dureté carbonique.

Le procédé chimique de précipitation consiste le plus souvent à utiliser le calcaire ou la soude. Tous les sels de calcium et de magnésium passent alors dans le précipité (à l'état de $CaCO_3$ et de $Mg(OH)_2$).

L'adoucissement par *échange d'ions* (cf. § 110) consiste à faire passer l'eau au travers d'une masse de résines capables d'échanger les cations $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$ contenus dans l'eau contre les cations $Na^+$ provenant de l'échangeur de cations. Dans certains cas on doit éliminer de l'eau, en plus des cations $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$, d'autres cations et anions. On fera alors passer l'eau successivement à travers un échangeur de cations H (contenant des ions H pouvant être échangés) et un échangeur d'anions OH (contenant des ions hydroxyles). L'eau est alors débarrassée aussi bien des cations que des anions des sels qu'elle contenait. Ce processus porte le nom de déminéralisation.

Lorsque l'échange ionique arrive à l'équilibre, l'ionite perd son aptitude à adoucir l'eau. Cependant toute ionite peut être régénérée ; il suffit pour cela d'y faire passer une solution concentrée de NaCl ($Na_2SO_4$) ou de HCl ($H_2SO_4$). Les ions $Ca^{2+}$ et $Mg^{2+}$ passent alors en solution, tandis que l'échangeur de cations se sature à nouveau en ions $Na^+$ ou $H^+$. Pour régénérer un échangeur d'anions, on le traite par une solution d'un alcali ou par une solution de soude (cette dernière solution a une réaction basique résultant de l'hydrolyse de l'ion carbonique). Les anions absorbés passent en solution et l'échangeur d'anions se sature en ions $OH^-$.

**213. Le strontium et le baryum.** A l'état naturel le strontium et le baryum existent surtout sous forme de sulfates et de carbonates formant des minerais connus sous les noms suivants : *célestine* $SrSO_4$, *strontianite* $SrCO_3$, *barytine* (ou *spath lourd*) $BaSO_4$ et *withérite* $BaCO_3$. Les teneurs dans l'écorce terrestre sont égales à 0,04 % (en masse) pour le strontium et à 0,05 % (en masse) pour le baryum, donc beaucoup plus petites que celle du calcium.

Le strontium et le baryum métalliques sont des substances très actives s'oxydant rapidement à l'air, réagissant énergiquement avec l'eau (surtout le baryum) et se combinant directement à de nombreux éléments.

Les *oxydes de strontium et de baryum* SrO et BaO ressemblent à l'oxyde de calcium. Les deux métaux forment également des peroxydes. Le peroxyde de baryum $BaO_2$ s'obtient en chauffant l'oxyde de baryum à l'air jusqu'à 500 °C environ. A plus haute température le peroxyde se décompose en oxyde et en oxygène. Le peroxyde de baryum est utilisé, tout comme le peroxyde de sodium, au blanchiment des matériaux.

Les *hydroxydes de strontium et de baryum* $Sr(OH)_2$ et $Ba(OH)_2$ sont des bases fortes, plus solubles dans l'eau que l'hydroxyde de calcium : à 20 °C un litre d'eau dissout 8 g d'hydroxyde de strontium et 38 g d'hydroxyde de baryum. La solution aqueuse saturée de $Ba(OH)_2$ porte le nom d'*eau de baryte* et sert de réactif chimique.

*Les sels de strontium et de baryum ressemblent aux sels de calcium.* Les sulfates $SrSO_4$ et $BaSO_4$ et les carbonates $SrCO_3$ et $BaCO_3$ sont très peu solubles dans l'eau et précipitent des solutions lorsque les ions $Sr^{2+}$ et $Ba^{2+}$ se trouvent en présence des ions $CO_3^{2-}$ et $SO_4^{2-}$. Cette réaction est utilisée pour séparer le strontium et le baryum des autres métaux.

On arrive à distinguer ces trois métaux par la coloration que confèrent à la flamme leurs sels volatils: rouge brique pour les sels de calcium, rouge carmin pour les sels de strontium et jaune-vert pour les sels de baryum.

## Sous-groupe latéral du deuxième groupe

Les éléments de ce sous-groupe — le *zinc*, le *cadmium* et le *mercure*, ont dans les deux dernières couches électroniques de leurs atomes deux et dix-huit électrons. La configuration de ces couches électroniques se laisse exprimer par la formule $(n-1)\,s^2\,(n-1)\,p^6\,(n-1)\,d^{10}\,ns^2$.

Certaines propriétés de ces métaux sont consignées dans le tableau 37.

*Tableau 37*

**Propriétés des éléments du sous-groupe latéral du groupe II**

| | Zn | Cd | Hg |
|---|---|---|---|
| Configuration des deux couches électroniques externes des atomes | $3s^23p^63d^{10}4s^2$ | $4s^24p^64d^{10}5s^2$ | $5s^25p^65d^{10}6s^2$ |
| Rayon de l'atome, nm | 0,139 | 0,156 | 0,160 |
| Energie d'ionisation | | | |
| $E \rightarrow E^+$, eV | 9,39 | 8,99 | 10,44 |
| $E \rightarrow E^{2+}$, eV | 17,96 | 16,91 | 18,75 |
| Rayon de l'ion $E^{2+}$, nm | 0,083 | 0,099 | 0,112 |
| Valeur standard de l'enthalpie d'atomisation du métal à 25 °C, kJ/mole d'atomes | 130,5 | 111,7 | 61,5 |
| Densité, g/cm³ | 7,13 | 8,65 | 13,546 * |
| Température de fusion, °C | 419,5 | 321,0 | —38,89 |
| Température d'ébullition, °C | 906 | 767 | 356,66 |
| Valeur standard du potentiel d'électrode pour le processus $E^{2+}+2e^-=E$, V | —0,763 | —0,403 | 0,850 |

* A 20 °C.

Les propriétés réductrices de ces éléments sont notablement moins marquées que celles des éléments du sous-groupe principal. Cela tient à ce que les atomes du sous-groupe du zinc sont plus petits et ont donc des potentiels d'ionisation plus grands que ceux

des éléments du sous-groupe principal (comparer les données des tableaux 36 et 37).

Dans les atomes de zinc, de cadmium et de mercure, le sous-niveau *d* de l'avant-dernière couche électronique est entièrement occupé (comme celui des atomes du sous-groupe du cuivre). Cependant ce sous-niveau y est parfaitement stable, de sorte que l'éloignement de ses électrons exige une très grande dépense d'énergie. Par suite, dans les composés, ces éléments présentent toujours un degré d'oxydation égal à +2. Le mercure forme aussi des composés avec le degré d'oxydation +1, mais comme nous le montrerons plus loin (cf. § 216) même dans ces composés on doit considérer le mercure comme un métal bivalent.

Les éléments du sous-groupe du zinc se caractérisent par leur aptitude à la formation de complexes, ce qui les rapproche des éléments du sous-groupe du cuivre.

**214. Le zinc.** Les principaux composés naturels du zinc, qui servent à son extraction, sont les minéraux : la *smithsonite* $ZnCO_3$ et la *blende* ZnS. La teneur en zinc de l'écorce terrestre est d'environ 0,01 % (en masse).

Comme la plupart des minerais de zinc ne contiennent que de petites quantités de zinc, il est nécessaire de procéder à leur enrichissement et d'obtenir ainsi un *concentré de zinc*. Ce concentré est soumis à un grillage oxydant qui a pour but de transformer le sulfure de zinc en oxyde :

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2 \uparrow$$

Le grillage s'effectue dans des fours à soles multiples ou dans des fours à cuve. Depuis quelque temps on utilise pour le grillage du minerai de zinc le grillage par fluidisation.

Le procédé de traitement des matériaux solides finement broyés sur « lit fluidisé » trouve de nombreuses applications. Le principe de ce procédé est le suivant. A travers une couche de matériau pulvérulent disposée sur une grille on fait passer de bas en haut un courant d'air (ou d'un autre gaz) dont la vitesse est suffisante pour traverser et brasser la poudre qui se comporte alors comme si elle était en ébullition. Cet état de la poudre est dit état « pseudo-liquide », puisque ne peuvent bouillir que des substances liquides.

Le contact intime qui s'établit entre les particules solides et le gaz dans le lit fluidisé intensifie l'évolution des réactions chimiques entre les substances. En effectuant le grillage dans ces conditions, on arrive à augmenter de 3 à 4 fois le rendement des fours à griller et à assurer une extraction complète du zinc contenu dans le concentré.

Le procédé est très efficace pour le grillage des minerais sulfureux et des concentrés, pour la sublimation de métaux suffisamment volatils, pour la calcination, le refroidissement et le séchage de divers matériaux.

Après grillage oxydant du concentré, le zinc est extrait de l'oxyde obtenu en le réduisant par le coke et en captant les vapeurs de zinc.

Un autre procédé de réduction du zinc est son extraction électrolytique du sulfate. Le sulfate est préparé en traitant par l'acide sulfurique le concentré ayant subi un grillage oxydant.

Le zinc est un métal blanc bleuâtre. A la température ordinaire il est assez fragile, mais dès 100-150 °C il se plie facilement et peut être laminé. Si on le chauffe au-dessus de 200 °C, il redevient fragile. A l'air il se recouvre d'une mince couche d'oxyde ou de carbonate basique de zinc qui protège le métal contre une attaque plus profonde. Bien que le zinc se trouve dans la série des potentiels bien au-dessus de l'hydrogène, il ne réagit presque pas avec l'eau. La raison en est qu'il se recouvre aussitôt d'une couche d'hydroxyde de zinc qui, étant pratiquement insoluble dans l'eau, le protège d'une attaque plus poussée. Il se dissout aisément dans les acides dilués en formant les sels correspondants. Tout comme le béryllium et d'autres métaux formant des hydroxydes amphotères, le zinc se dissout aussi dans les alcalis. Si on porte le zinc à haute température dans l'air, ses vapeurs s'enflamment et brûlent avec une flamme verdâtre en formant de l'oxyde de zinc ZnO.

Le zinc trouve de nombreuses applications. Une partie importante du zinc produit sert au revêtement des objets en fer et en acier destinés à être utilisés dans les conditions de la corrosion atmosphérique ou dans l'eau. Le revêtement par le zinc protège les métaux ferreux contre la corrosion pendant de nombreuses années. Mais dans le cas où l'atmosphère ambiante est très humide et la température fluctue fortement, ainsi que dans l'eau de mer, les revêtements de zinc cessent d'être efficaces. On utilise largement les alliages du zinc avec l'aluminium, le cuivre et le magnésium. Le zinc forme avec le cuivre un groupe d'alliages connus sous le nom de laitons qui ont une grande importance industrielle (voir § 200). Une quantité importante de zinc est consommée pour la fabrication de piles galvaniques.

*Pile manganèse-zinc.* Les piles manganèse-zinc sont les éléments galvaniques les plus largement utilisés. On en connaît plusieurs variétés qui toutes sont fondées sur la réaction d'oxydo-réduction entre le zinc et le bioxyde de manganèse. Dans ces éléments l'une des électrodes est en zinc et l'autre en $MnO_2$. Les deux électrodes sont en contact avec une solution de chlorure d'ammonium.

Lorsque l'élément débite, le zinc s'oxyde:

$$2Zn = 2Zn^{2+} + 4e^-$$

Une partie des ions zinc formés sont complexés par les molécules d'ammoniac:

$$Zn^{2+} + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

Les molécules d'ammoniac apparaissent dans la solution par hydrolyse de l'ion ammonium (voir § 92):

$$4NH_4^+ + 4H_2O \rightleftharpoons 4NH_3 + 4H_3O^+$$

Les électrons libérés dans le processus d'oxydation du zinc sont transportés par le circuit extérieur vers l'électrode en bioxyde de manganèse qui subit une

réduction. La réduction de $MnO_2$ fait apparaître un mélange de plusieurs produits dont le plus important en quantité est MnOOH ; dans ce composé le manganèse a un degré d'oxydation de +3 :

$$4MnO_2 + 4H^+ + 4e^- = 4MnOOH$$

Il s'ensuit que l'électrode en zinc se comporte dans l'élément en qualité d'anode et porte donc une charge négative, tandis que l'électrode en $MnO_2$ est la cathode portant une charge positive.

Les ions $NH_4^+$ et $Cl^-$ se trouvant dans la solution se déplacent (lorsque la pile débite) dans des sens correspondant aux processus évoluant aux électrodes. Auprès de l'électrode de zinc, les cations zinc passent en solution et auprès de la cathode, la solution s'appauvrit en cations $H^+$ ; le champ électrique résultant est tel que les ions $NH_4^+$ se déplacent vers la cathode et les ions $Cl^-$ vers l'anode. C'est ce qui assure la neutralité électrique en tout point de l'électrolyte.

Si on additionne les quatre équations décrivant les différents processus qui se produisent lorsque la pile débite, on obtient la réaction d'oxydo-réduction globale dont la pile est le siège :

$$2Zn + 4MnO_2 + 4NH_4^+ = Zn^{2+} + [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4MnOOH$$

Les piles manganèse-zinc ne contiennent pas de solution dans le sens usuel de ce terme. La solution de $NH_4Cl$ a dans certains cas la consistance d'une pâte, dans d'autres elle imprègne un carton poreux intercalé entre les électrodes. C'est pour cela que ces éléments portent le nom de piles sèches.

Ces éléments sont largement utilisés pour l'alimentation des installations de télécommunication, des appareils de mesure et des lampes de poche.

*Pile air-zinc.* L'électrode négative y est le zinc et la substance active de l'électrode positive est l'oxygène de l'air (les pores de l'électrode constituée par un mélange de charbon actif et de graphite sont remplis d'air). L'oxygène diffuse vers l'interface électrode-solution d'électrolyte (solution de NaOH ou de $NH_4Cl$).

Lorsque cette pile débite, elle est le siège d'une réaction d'oxydo-réduction qui dans le cas de l'électrolyte NaOH a pour équation

$$Zn + \frac{1}{2} O_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$$

Les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion du zinc dépendent de la présence d'impuretés métalliques. Par exemple, en présence de fer, le zinc et ses alliages deviennent plus fragiles, ce qui rend difficile leur usinage, et en même temps accroît leur vitesse d'attaque par les acides. Les alliages de zinc de bonne qualité ne doivent contenir que très peu d'impuretés métalliques ; par exemple, la teneur en plomb doit être inférieure à 0,01 % et celle en fer à 0,1 %.

L'*oxyde de zinc* ZnO se présente sous forme d'une poudre blanche qui jaunit au chauffage, mais redevient blanche au refroidissement. L'oxyde de zinc sert à la fabrication de la peinture à huile blanche (blanc de zinc) et trouve des applications en thérapeutique et dans la fabrication des produits de beauté. D'importantes quantités d'oxyde de zinc sont utilisées en qualité de charge pour le caoutchouc.

L'*hydroxyde de zinc* $Zn(OH)_2$ s'obtient sous forme d'un précipité blanc lorsqu'on fait agir une solution alcaline sur une solution d'un sel de zinc :

$$Zn^{2+} + 2OH^- = Zn(OH)_2 \downarrow$$

Le précipité se dissout dans les acides avec formation de sels de zinc et en présence d'un excès d'alcali il se forme un *zincate*. L'hydroxyde de zinc est un composé amphotère. Par exemple, avec NaOH la réaction est

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

Tout comme dans le cas des béryllates, la formation des zincates résulte non seulement de la substitution d'un métal à l'hydrogène de $Zn(OH)_2$, mais encore de la fixation des ions hydroxyles. On a notamment préparé à l'état solide des *hydroxozincates* de formules $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Ba_2[Zn(OH)_6]$.

La dissolution du zinc métallique dans les alcalis donne également lieu à la formation des hydroxozincates, par exemple:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

L'hydroxyde de zinc se dissout aussi dans les solutions aqueuses d'ammoniac en formant les ions complexes $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

L'hydroxyde de zinc est un électrolyte faible; aussi tous les sels de zinc, les zincates y compris, s'hydrolysent en solution aqueuse.

Le *sulfate de zinc* $ZnSO_4$ cristallise dans les solutions aqueuses sous forme de l'hydrate cristallin $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ et porte alors le nom de *vitriol blanc*. On l'utilise en teinturerie, dans l'impression des cotonnades, pour le zingage électrolytique (en tant que constituant principal de l'électrolyte), en thérapeutique, et il sert de matière première pour la préparation d'autres composés de zinc.

Le *chlorure de zinc* $ZnCl_2$ est difficile à préparer à l'état anhydre; d'habitude il contient près de 5 % d'eau. Les solutions de $ZnCl_2$ servent au décapage des métaux; dans les opérations de brasure il facilite l'évacuation des oxydes se formant à la surface des métaux. Pour ce même usage on emploie le tétrachlorozincate d'ammonium $(NH_4)_2[ZnCl_4]$ (ou $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$).

Le *sulfure de zinc* ZnS est un des rares sulfures de couleur blanche. On le prépare par action des sulfures des métaux alcalins ou d'ammonium sur les sels de zinc:

$$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS\downarrow$$

Le sulfure de zinc, ainsi que l'oxyde de zinc, font partie des substances luminescentes, c'est-à-dire des substances capables d'émettre à froid de la lumière sous l'action d'une énergie radiante ou d'un flux d'électrons. Le phénomène de la luminescence trouve de nombreuses applications dans les sciences et les techniques: analyse par luminescence, lampes luminescentes d'éclairage, écrans luminescents pour tubes cathodiques.

L'analyse par luminescence est fondée sur le fait que différentes substances ont des spectres d'émission différents. Ce procédé d'analyse permet de déceler

la présence de petites quantités de substances dans des mélanges, ainsi que de déceler les différences existant entre des objets apparemment identiques. Il permet de classer les verres, les graines, de mettre en évidence les défauts microscopiques dans les objets métalliques. On l'utilise dans la prospection des gisements de bitumes et de pétrole, des minerais d'uranium. L'analyse par luminescence est utilisée en médecine légale et en criminalistique pour déterminer la nature des taches, l'authenticité des documents, etc., car elle est d'une grande sensibilité. Un autre avantage est que c'est une analyse non destructive.

Dans les lampes luminescentes à lumière du jour, le passage du courant électrique à travers les vapeurs de mercure dont elles sont remplies provoque un rayonnement ultraviolet qui excite la luminescence des substances déposées en couche mince sur la surface interne de la lampe. Ces substances appelées *luminophores* peuvent avoir une composition telle que leur spectre d'émission reproduise la lumière du jour.

La mise en œuvre des luminophores dans les différents dispositifs utilisant des tubes cathodiques (oscillographes, télévision, etc.) présente une très grande importance. Les écrans des postes de télévision sont constitués par le sulfure de zinc.

**215. Le cadmium.** Par ses propriétés le cadmium ressemble au zinc et existe généralement comme impureté dans les minerais de zinc. Il est beaucoup moins répandu que le zinc : l'écorce terrestre n'en contient que $10^{-5}$ % (en masse) environ.

On extrait le cadmium des déchets de la fabrication du zinc en les traitant par l'acide sulfurique ; on déplace ensuite le cadmium métallique par le zinc :

$$CdSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cd$$

La purification du métal obtenu s'effectue en le dissolvant dans l'acide sulfurique dilué et en soumettant le sulfate obtenu à l'électrolyse.

Le cadmium est un métal mou, blanc bleuâtre, ductile et malléable. Dans la série des potentiels il se trouve au-dessous du zinc, mais au-dessus de l'hydrogène ; par suite il se substitue à l'hydrogène dans les molécules d'acides. L'hydroxyde $Cd(OH)_2$ est un électrolyte faible, et de ce fait les sels de cadmium s'hydrolysent et leurs solutions ont une réaction acide.

Comme le cadmium absorbe les neutrons lents, on utilise dans les réacteurs nucléaires des tiges en cadmium pour régler la vitesse de la réaction en chaîne. On l'utilise dans les accumulateurs alcalins (voir § 244) et comme élément d'alliage. Les alliages de cuivre contenant près de 1 % de Cd (bronze au cadmium) servent à la fabrication des fils télégraphiques et téléphoniques, des fils de contact pour trolleybus, parce que ces alliages ont une résistance mécanique plus grande que le cuivre. Différents alliages à bas point de fusion, tels que ceux utilisés dans les extincteurs automatiques d'incendie, renferment du cadmium. Malgré son prix de revient relativement élevé, on utilise le cadmium pour le *cadmiage* des objets en acier ; la protection qu'il assure tient à une mince couche d'oxyde qui

se forme à sa surface. Vis-à-vis de l'eau de mer et dans certaines autres conditions, le cadmiage est plus efficace que le zincage.

Lorsqu'on chauffe fortement le cadmium, il brûle à l'air en se transformant en *oxyde de cadmium* CdO de couleur brune.

L'*hydroxyde de cadmium* $Cd(OH)_2$ ne possède pas de propriétés acides prononcées et ne se dissout pas dans les alcalis, en quoi il diffère de l'hydroxyde de zinc.

Parmi les sels de cadmium nous mentionnerons le *sulfure de cadmium* CdS qui précipite sous forme d'une poudre jaune lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur une solution d'un sel de cadmium. On l'utilise pour fabriquer des peintures jaunes et des verres colorés.

*Tous les composés de cadmium, qui sont solubles dans l'eau ou dans les acides dilués, sont toxiques.* Il est également dangereux de respirer l'air contenant la « fumée » d'oxyde de cadmium.

**216. Le mercure.** C'est un métal peu répandu dont la teneur dans l'écorce terrestre n'est que de $10^{-6}$ % (en masse). Parfois on trouve à l'état naturel du mercure natif incrusté dans des roches, mais il existe surtout à l'état de sulfure de mercure HgS ou *cinabre*, de couleur rouge vif. Ce minéral sert à la fabrication d'une peinture rouge.

On extrait le mercure du cinabre en le soumettant à un grillage durant lequel le mercure se dégage à l'état de vapeurs que l'on condense dans un récepteur spécial :

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

Le mercure est le seul métal se trouvant à l'état liquide à la température ordinaire. Il est largement utilisé dans l'industrie : comme cathode dans la fabrication électrolytique de l'hydroxyde de sodium et du chlore, comme catalyseur pour la fabrication de nombreux composés organiques et pour la dissolution des blocs d'uranium (en énergétique nucléaire). On l'utilise également pour la fabrication de lampes à lumière du jour (voir § 214), des lampes de quartz, des manomètres et des thermomètres. Dans l'industrie minière le mercure sert à séparer l'or des inclusions non métalliques.

Le mercure possède la propriété de dissoudre de nombreux métaux et de former avec eux des alliages liquides ou solides portant le nom d'*amalgames*. Bien souvent il se forme des composés chimiques entre le mercure et le métal dissous.

L'amalgame de sodium est utilisé comme réducteur. Les amalgames d'étain et d'argent sont utilisés pour les obturations dentaires.

L'amalgame d'or se forme très facilement, aussi doit-on éviter tout contact des objets en or avec le mercure. Le fer ne donne pas d'amalgame avec le mercure et on peut donc utiliser pour le stockage et le transport du mercure des containers en acier.

Le mercure renferme en général des impuretés métalliques ; la plupart de ces impuretés peuvent être éliminées en agitant le mer-

cure avec une solution de nitrate de mercure (II); tous les métaux qui précèdent le mercure dans la série des potentiels passent alors en solution en se substituant au mercure du nitrate. Pour éliminer complètement les impuretés, on doit soumettre le mercure à plusieurs distillations successives, de préférence sous vide.

*Les vapeurs de mercure sont très toxiques et peuvent provoquer une intoxication grave.* La petite quantité de vapeurs qui se forment à température ordinaire au-dessus du mercure suffit déjà à provoquer une intoxication. Il faut donc prendre des mesures de précaution spéciales lorsqu'on travaille avec le mercure. Les récipients contenant le mercure ne doivent jamais être laissés ouverts et les manipulations avec le mercure doivent être effectuées sur des plats émaillés ou en fer. Il est dangereux de le laisser tomber par terre car le mercure se scinde en un grand nombre de gouttelettes qui s'infiltrent entre les lames du parquet et peuvent ainsi empoisonner longtemps l'atmosphère du local. Il s'impose donc de ramasser le mercure répandu à l'aide d'un aspirateur ou d'une pipette aspirante; pour se débarrasser du mercure, on peut également utiliser des réactifs spéciaux, par exemple du soufre pulvérulent, une solution de $FeCl_3$ à 20 %, une émulsion d'huile minérale et d'eau contenant du soufre et de l'iode en poudre, une solution de $KMnO_4$ à 10 % acidifiée par HCl.

De tous les métaux du sous-groupe du zinc, le mercure est le moins actif du fait de la grande énergie d'ionisation de ses atomes (voir tableau 37). L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué ainsi que les alcalis sont sans action sur le mercure. Il se dissout bien dans l'acide nitrique. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud.

A la température ordinaire le mercure ne s'oxyde pas à l'air. En le chauffant pendant longtemps jusqu'à une température voisine de son point d'ébullition, le mercure se combine à l'oxygène de l'air en donnant l'*oxyde de mercure* (II) HgO de couleur rouge; si on porte HgO à une température plus élevée, il se décompose en mercure et en oxygène. Dans ce composé le mercure a un degré d'oxydation égal à +2. On connaît un autre *oxyde de mercure* (I) $Hg_2O$ de couleur noire, où le degré d'oxydation du mercure est égal à +1.

Dans tous les composés de mercure (I) les atomes de mercure sont directement liés entre eux, constituant ainsi des groupements bivalents $-Hg_2-$ ou $-Hg-Hg-$.

Il s'ensuit que dans ces composés le mercure est également bivalent, mais chaque atome de mercure utilise une de ses valences pour établir une liaison avec un autre atome de mercure. Cette liaison entre les atomes de mercure se maintient dans les solutions des sels de mercure (I) renfermant des ions Hg. Par conséquent la composition des sels de mercure (I) contenant un reste acide monovalent R doit être représentée non pas par la formule empirique HgR, mais par la formule $Hg_2R_2$ (par exemple $Hg_2Cl_2$).

Une particularité du mercure est qu'il ne forme pas d'hydroxydes. Dans tous les cas où on pourrait s'attendre à l'apparition d'un

hydroxyde, on obtient des oxydes anhydres. Par exemple, l'action des alcalis sur une solution d'un sel de mercure (II) fait apparaître un précipité brun-noir d'oxyde de mercure (I):

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg_2O \downarrow + H_2O$$

De même sous l'action des alcalis, les solutions des sels de mercure (II) précipitent l'oxyde de mercure (II):

$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO \downarrow + H_2O$$

Ce précipité de HgO a une couleur jaune qui au chauffage se transforme en la variété rouge de HgO.

Le *nitrate de mercure* (I) $Hg_2(NO_3)_2$ est un des rares sels de mercure qui soit soluble. On le prépare en faisant agir une solution froide d'acide nitrique sur du mercure en excès:

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

Le *chlorure de mercure* (I) $Hg_2Cl_2$, connu sous le nom de *calomel*, est une poudre blanche insoluble dans l'eau. On l'obtient en chauffant un mélange de $HgCl_2$ et de Hg:

$$HgCl_2 + Hg = Hg_2Cl_2$$

Le calomel peut également être obtenu par action de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium sur les sels solubles de mercure (I):

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 \downarrow$$

Le *nitrate de mercure* (II) $Hg(NO_3)_2$ s'obtient par réaction du mercure avec de l'acide nitrique chaud pris en excès. Ce nitrate est soluble dans l'eau. En solution diluée où il n'y a pas d'acide libre, il s'hydrolyse en formant un précipité blanc du sel basique $HgO \cdot Hg(NO_3)_2$. Ce dernier se décompose lorsqu'on le chauffe avec un grand excès d'eau et donne de l'oxyde de mercure (II).

Le *chlorure de mercure* (II) $HgCl_2$ s'obtient par réaction directe du mercure avec le chlore. C'est une substance incolore, peu soluble dans l'eau froide (6,6 g dans 100 g d'eau à 20 °C). La solubilité croît rapidement lorsqu'on élève la température et à 100 °C elle est de 58 g $HgCl_2$ dans 100 g d'eau. Le chlorure de mercure (II) cristallise à partir de ses solutions sous forme de beaux prismes. On le prépare le plus souvent en chauffant du sulfate de mercure (II) avec du chlorure de sodium:

$$HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2$$

Le chlorure de mercure se sublime facilement, aussi l'appelle-t-on *sublimé corrosif*.

Les solutions aqueuses de $HgCl_2$ ne sont pratiquement pas conductrices; c'est donc un des rares sels ne se dissociant pas en ions par dissolution dans l'eau. Nous avons indiqué au § 46 que ce com-

portement spécial s'interprète par un très fort pouvoir polarisant de l'ion $Hg^{2+}$.

*Le chlorure de mercure, ainsi que tous les autres sels de mercure, sont des poisons violents.* On l'utilise comme assainisseur de blés, pour le tannage du cuir, pour la préparation d'autres composés de mercure, pour la teinture des tissus, comme catalyseur dans la synthèse organique et comme désinfectant (voir § 121).

L'*iodure de mercure* $HgI_2$ forme un beau précipité rouge orangé lorsqu'on fait réagir un sel de mercure (II) avec une solution d'iodure de potassium :

$$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2 \downarrow$$

Ce sel se dissout facilement dans un excès d'iodure de potassium en formant une solution incolore de sel complexe $K_2[HgI_4]$ :

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$$

Le *sulfure de mercure* (II) HgS existe à l'état naturel (voir ci-dessus) ; on peut le préparer par combinaison directe du mercure avec le soufre ou par action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de sels de Hg (II) ; c'est une substance de couleur noire qui, chauffée à l'abri de l'air, se transforme en une variété de couleur rouge — le cinabre.

CHAPITRE XX

# TROISIÈME GROUPE DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Le troisième groupe englobe un grand nombre d éléments chimiques, car outre les éléments du sous-groupe principal et ceux du sous-groupe latéral, en font partie les éléments des numéros atomiques de 58 à 71 (les lanthanides) et de 90 à 103 (les actinides). Nous étudierons les lanthanides et les actinides avec les éléments du sous-groupe latéral.

## Sous-groupe principal du troisième groupe

Les éléments du sous-groupe principal — le *bore*, l'*aluminium*, le *gallium*, l'*indium* et le *thallium*, se caractérisent par la présence de trois électrons dans les couches périphériques des atomes de ces éléments. Dans l'atome de bore l'avant-dernière couche contient deux électrons, dans l'atome d'aluminium cette couche contient huit électrons et dans les atomes de gallium, d'indium et de thallium l'avant-dernière couche comporte dix-huit électrons. Les principales propriétés de ces éléments sont indiquées dans le tableau 38.

Les propriétés métalliques de ces éléments sont moins bien marquées que celles des éléments correspondants des sous-groupes principaux du deuxième et surtout du premier groupe ; chez le bore ce sont les propriétés non métalliques qui prédominent. Dans leurs composés ces éléments affectent le degré d'oxydation +3. Cependant, à mesure qu'augmente la masse atomique, on voit apparaître des degrés d'oxydation plus petits. Dans le cas du thallium, dernier élément du sous-groupe, les composés les plus stables sont ceux où le thallium a un degré d'oxydation égal à +1.

A mesure qu'augmente le numéro atomique, les propriétés métalliques s'intensifient tout comme dans les autres sous-groupes principaux. Par exemple, l'oxyde de bore a une réaction acide, les oxydes d'aluminium, de gallium et d'indium sont amphotères et l'oxyde de thallium (III) a une réaction basique.

Au point de vue des applications, ce sont le bore et l'aluminium qui présentent le plus d'importance.

*Tableau 38*

**Propriétés du bore, de l'aluminium et des éléments analogues**

| | B | Al | Ga | In | Tl |
|---|---|---|---|---|---|
| Structure de la couche électronique extérieure de l'atome | $2s^22p^1$ | $3s^23p^1$ | $4s^24p^1$ | $5s^25p^1$ | $6s^26p^1$ |
| Rayon de l'atome, nm | 0,091 | 0,143 | 0,139 | 0,166 | 0,171 |
| Energie d'ionisation | | | | | |
| $E \rightarrow E^+$, eV | 8,30 | 5,99 | 6,00 | 5,79 | 6,11 |
| $E^+ \rightarrow E^{2+}$, eV | 25,15 | 18,8 | 20,5 | 18,9 | 20,4 |
| $E^{2+} \rightarrow E^{3+}$, eV | 37,9 | 28,4 | 30,7 | 28,0 | 29,8 |
| Rayon de l'ion $E^{3+}$, nm | 0,020 | 0,057 | 0,062 | 0,092 | 0,105 |
| Valeur standard de l'enthalpie d'atomisation, kJ par mole d'atomes | 561,6 | 329,1 | 272,9 | 238,1 | 181,0 |
| Densité, g/cm$^3$ | 2,34 | 2,70 | 5,90 | 7,31 | 11,85 |
| Température de fusion, °C | 2075 | 660 | 29,8 | 156,4 | 304 |
| Température d'ébullition, °C | 3700 | 2500 | 2205 | 2000 | 1475 |

**217. Le bore.** C'est un élément relativement peu répandu dans la nature puisque sa teneur dans l'écorce terrestre n'est que de $10^{-3}$ % (en masse) environ.

Les principaux composés naturels du bore sont: l'acide borique $H_3BO_3$ et les sels des acides boriques, dont le plus connu est le borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Bien que le bore appartienne au troisième groupe, il ressemble par ses propriétés non pas aux éléments de son groupe, mais au silicium qui est un élément du quatrième groupe. C'est un nouvel exemple de similitude en diagonale que nous avons notée déjà pour le béryllium. De même que le silicium, le bore forme des acides faibles dénués de propriétés amphotères, tandis que $Al(OH)_3$ est une base amphotère. Les composés du bore et du silicium avec l'hydrogène sont des substances volatiles, s'enflammant spontanément à l'air; l'hydrure d'aluminium est par contre une substance solide. Tout comme le silicium, le bore forme des composés avec les métaux; nombre de ces composés se caractérisent par de grandes valeurs de la dureté et de hautes températures de fusion.

On prépare le bore libre par réduction de l'anhydride de bore $B_2O_3$ par le magnésium. Le bore qui se forme se présente sous forme d'une poudre amorphe, riche en impuretés. On prépare du bore cristallin de grande pureté par décomposition thermique ou par réduction de ses halogénures, ou par décomposition de ses composés

hydrogénés. Le bore est une substance de couleur noire dont la dureté ne le cède, parmi les corps simples, qu'au diamant.

Le bore naturel est composé de deux isotopes stables: $^{10}B$ et $^{11}B$. Le premier absorbe fortement des neutrons lents; de ce fait le bore et ses composés trouvent des applications dans l'industrie nucléaire, par exemple pour la fabrication des tiges de régulation pour réacteurs nucléaires, ainsi qu'en qualité de matériau de protection contre les flux de neutrons.

En métallurgie le bore est utilisé comme élément d'addition aux aciers et à certains alliages non ferreux. L'addition de très petites quantités de bore suffit pour provoquer une diminution des dimensions des grains du métal et leur conférer de meilleures propriétés mécaniques. La saturation par le bore de la surface des pièces d'acier, opération dite de *cémentation au bore*, donne lieu à une augmentation de la dureté et à une meilleure tenue contre la corrosion.

L'eau est sans action sur le bore; les acides sulfurique et nitrique concentrés l'oxydent à l'état d'acide borique. Par exemple

$$B + 3HNO_3 = H_3BO_3 + 3NO_2\uparrow$$

A la température ordinaire le bore ne se combine qu'au fluor. Il ne s'oxyde pas à l'air à la température ambiante, mais si on porte le bore amorphe à 700 °C il s'enflamme et brûle avec une flamme rougeâtre en se transformant en oxyde. Sa combustion s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur:

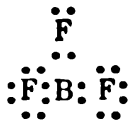
$$4B + 3O_2 = 2B_2O_3 \quad + 2508 \text{ kJ}$$

A haute température le bore se combine à de nombreux métaux en formant des *borures*, par exemple, le borure de magnésium $Mg_3B_2$. De nombreux borures se caractérisent par une grande dureté et par une grande stabilité chimique même à hautes températures. Les borures ont des températures de fusion très élevées. Par exemple, le borure de zirconium $ZrB_2$ ne fond qu'à 3040 °C. Mettant à profit ces propriétés, on utilise certains borures pour la fabrication de pièces pour les moteurs à réaction et les aubes des turbines à gaz.

En portant à haute température un mélange de bore et de charbon, on obtient le carbure de bore $B_4C$. C'est une substance à haute température de fusion (2350 °C environ), très dure et chimiquement inerte. Le carbure de bore est utilisé pour l'usinage des alliages de grande dureté; il conserve toutes ses propriétés mécaniques aux hautes températures.

Le bore se combine également aux halogènes lorsqu'on le chauffe et forme des composés de formule générale $BHal_3$. Nous avons déjà montré (cf. § 42), en prenant pour exemple $BF_3$, que dans ces composés le bore se trouve dans un état d'hybridation $sp^2$ et forme avec les halogènes des molécules planes où les angles entre les liaisons Hal—B—Hal sont égaux à 120°.

Les halogénures de bore, tout comme ses autres composés à structures non polymériques, présentent un déficit d'électrons (cf. § 209). Ainsi, par exemple, dans la molécule de fluorure de bore la couche électronique périphérique de l'atome de bore ne comporte que six électrons :



et peut donc capter un doublet d'électrons. En effet $BF_3$ s'unit selon le mode donneur-accepteur à l'eau, à l'ammoniac et à d'autres substances ; on connaît aussi l'ion complexe $BF_4^-$. Dans ces différents composés la covalence et la coordinence du bore sont égales à quatre, et l'atome de bore se trouvant dans un état d'hybridation $sp^3$ forme des molécules de configuration tétraédrique.

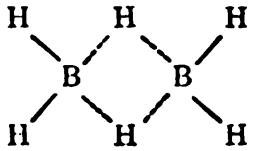
Les *borures d'hydrogène* ou *boranes*. Par réaction entre l'acide chlorhydrique et le borure de magnésium $Mg_3B_2$, on obtient un mélange de différents boranes qui sont des composés analogues aux hydrocarbures et aux silanes. On a réussi à séparer à l'état pur les boranes suivants :

$$\underset{\text{gaz}}{B_2H_6} ; \quad B_4H_{10} ; B_5H_9 ; B_5H_{11} ; B_6H_{10} ; \quad \underset{\text{solide}}{B_{10}H_{14}}$$
(liquides)

Le principal produit de la réaction entre le borure de magnésium et l'acide chlorhydrique est le *tétraborane* $B_4H_{10}$ qui est un liquide volatil (temp. d'ébull. 18 °C) ayant une odeur désagréable et dont les vapeurs s'enflamment au contact de l'air. Au stockage le tétraborane se décompose progressivement en formant le *diborane* $B_2H_6$ qui est le composé le plus simple que l'on ait réussi à isoler. Le diborane est un gaz qui se liquéfie à —92,5 °C. Il ne s'enflamme pas au contact de l'air, mais comme tous les autres boranes se laisse décomposer par l'eau en libérant de l'hydrogène et en donnant l'acide borique $H_2BO_3$ :

$$B_2H_6 + 6H_2O = 2H_3BO_3 + 6H_2$$

Dans les molécules des boranes les atomes de bore sont liés entre eux par l'intermédiaire de « ponts » d'hydrogène, par exemple



Sur ce schéma les traits en pointillé représentent des liaisons tricentrées ; le doublet partagé occupe une orbitale moléculaire englobant trois atomes : un atome d'hydrogène servant de pont et deux atomes de bore. Une telle orbitale apparaît par suite du recouvrement mutuel de l'orbitale 1*s* de l'atome d'hydrogène et des orbitales hybrides $sp^3$ des deux atomes de bore (fig. 165). Les quatre atomes d'hydrogène terminaux sont liés aux atomes de bore par des

liaisons bicentrées ordinaires, faisant intervenir deux électrons chacune. On voit ainsi que parmi les douze électrons de valence appartenant aux atomes de la molécule de diborane, huit électrons sont utilisés pour l'établissement

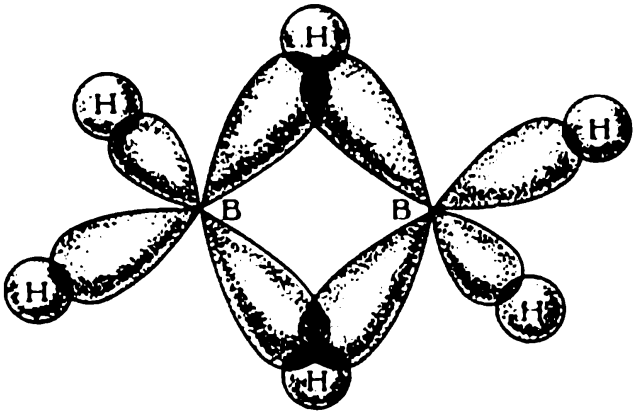



Fig. 165. Recouvrement des orbitales atomiques dans la molécule de diborane.

des liaisons B—H bicentrées et les quatre autres forment deux liaisons tricentrées B—H—B.

Ce sont les composés oxygénés du bore qui présentent la plus grande importance pratique.

L'*oxyde de bore* (ou *anhydride borique*) $B_2O_3$ peut être préparé soit par réaction directe du bore avec l'oxygène, soit par calcination de l'acide borique. C'est une substance vitreuse, incolore et fragile qui fond à 300 °C environ. L'anhydride borique est une substance ignifuge qui même à haute température ne se laisse pas réduire par le charbon. Il se dissout dans l'eau avec formation d'acide borique et dégagement de chaleur:

$$B_2O_3 + 3H_2O = 2H_3BO_3 \quad +76{,}5 \text{ kJ}$$

L'*acide borique* (*orthoborique*) $H_3BO_3$ se présente sous forme de cristaux blancs dont les paillettes sont solubles dans l'eau chaude. L'acide borique peut être préparé par action de l'acide sulfurique sur une solution chaude de tétraborate de sodium $Na_2B_4O_7$:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = Na_2SO_4 + 4H_3BO_3$$

Au refroidissement l'acide borique cristallise car il est peu soluble dans l'eau froide.

A l'ébullition les solutions d'acide borique perdent non seulement l'eau mais aussi l'acide borique. C'est pour cela que la vapeur d'eau s'échappant des fissures dans les terrains volcaniques renferme de l'acide borique.

L'acide borique est un acide très faible (à 20 °C $K_1 = 6 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$).

Au chauffage l'acide borique perd de l'eau et se transforme d'abord en *acide métaborique* $HBO_2$, puis en anhydride borique $B_2O_3$. L'acide

borique est utilisé dans la fabrication des émaux, des glaçures et de certaines marques de verres, en papeterie et en tannerie et comme désinfectant.

Les sels des acides boriques, appelés *borates*, dérivent pour la plupart non de l'acide orthoborique $H_3BO_3$, mais de l'*acide tétraborique* $H_2B_4O_7$ ou d'autres acides boriques moins riches en eau.

Le *tétraborate de sodium* ou *borax* forme de grands cristaux incolores de formule $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, qui exposés à l'air se désagrègent. On prépare le borax en faisant réagir l'acide borique avec l'hydroxyde de sodium :

$$4H_3BO_3 + 2NaOH = Na_2B_4O_7 + 7H_2O$$

Comme le borax s'hydrolyse, ses solutions aqueuses ont une réaction nettement basique.

Au chauffage le borax perd son eau de cristallisation et fond. A l'état fondu il possède la propriété de dissoudre les oxydes métalliques en formant des sels doubles de l'acide métaborique ; ces sels doubles ont des colorations caractéristiques des métaux dissous. C'est cette propriété qui détermine l'utilisation du borax dans la soudure, la brasure et le découpage des métaux. Le borax sert à la fabrication des glaçures pour les objets en porcelaine et en faïence et pour l'émaillage d'objets en fonte. Il trouve également des applications dans la fabrication des verres spéciaux et comme engrais, vu que de petites quantités de bore sont indispensables au développement des plantes.

218. **L'aluminium.** Dans l'écorce terrestre l'aluminium est le métal le plus répandu. Il entre dans la composition des argiles, du sphath, des micas et de nombreux autres minéraux. Sa teneur totale dans l'écorce terrestre atteint 8 % (en masse).

Pour la fabrication de l'aluminium on utilise comme matière première les bauxites contenant 32 à 60 % d'*alumine* $Al_2O_3$. Les autres minerais importants sont l'*alunite* $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ et la *néphéline* $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

En U.R.S.S. on trouve des gisements de bauxites dans l'Oural, en Bachkirie et dans le Kazakhstan, de néphéline qui forme des gisements avec l'apatite dans les Khibiny. On trouve aussi des gisements de minerais d'aluminium en Sibérie.

H. Œrsted isola pour la première fois l'aluminium en 1825, par réduction du chlorure $AlCl_3$ avec du potassium métallique ; par la même méthode, F. Wöhler, en 1827, l'obtint plus pur. Bien que très répandu à l'état naturel, l'aluminium était considéré jusqu'à la fin du XIX$^e$ siècle comme un métal rare.

Actuellement on produit d'énormes quantités d'aluminium par électrolyse à partir de l'alumine. L'oxyde d'aluminium doit être suffisamment pur, car il est difficile d'éliminer les impuretés conte-

nues dans l'aluminium métallique. On prépare l'alumine purifiée à partir de la bauxite naturelle.

La fabrication de l'aluminium est d'une technologie difficile. L'alumine, qui est la principale matière première, ne conduit pas le courant électrique et possède une température de fusion élevée (2050 °C environ). Par suite on utilise pour l'électrolyse un bain fondu constitué par un mélange de cryolithe * $Na_3[AlF_6]$ et d'alumine $Al_2O_3$. Ce mélange contenant près de 10 % (en masse) de $Al_2O_3$ fond à 960 °C et présente une conductibilité électrique, une densité et une viscosité favorables à la préparation de l'aluminium par électrolyse. Ces caractéristiques peuvent être encore améliorées par addition de $AlF_3$, $CaF_2$, $MgF_2$ et l'électrolyse peut être alors effectuée à 950 °C.

L'électrolyseur servant à la préparation de l'aluminium est constitué par une cuve en fer garnie à l'intérieur de briques réfractaires. La sole constituée par des blocs de charbon aggloméré sert de cathode. Les anodes disposées au-dessus de la cathode sont constituées par des enveloppes d'aluminium remplies de charbon aggloméré. Dans les usines modernes les électrolyseurs sont groupés (groupe de 150 électrolyseurs ou plus).

Pendant l'électrolyse l'aluminium se dégage à la cathode et l'oxygène à l'anode. L'aluminium libéré, possédant une densité plus grande que celle du bain fondu, se rassemble dans le fond de l'électrolyseur; on l'évacue à intervalles de temps réguliers sans arrêter le processus. De temps en temps on ajoute au bain de nouvelles quantités d'alumine pour compenser sa consommation dans l'électrolyse. L'oxygène libéré réagit avec le carbone de l'anode qui se consume en produisant les oxydes de carbone CO et $CO_2$.

Etant donné que les couches extérieures des atomes de bore et d'aluminium ont la même structure, ces éléments ont des propriétés similaires. Tous deux ils présentent dans leurs composés le degré d'oxydation +3. Etant donné que l'aluminium a un rayon atomique beaucoup plus grand que celui du bore (0,143 nm contre 0,091 nm) et que dans l'atome d'aluminium existe une couche électronique supplémentaire contenant huit électrons qui font fonction d'écran, les électrons périphériques de l'atome d'aluminium sont moins fortement liés au noyau; par suite l'énergie d'ionisation de l'atome d'aluminium est plus petite que celle de l'atome de bore (cf. tableau 38). Pour ces différentes raisons les propriétés métalliques de l'aluminium sont plus marquées que celles du bore. Néanmoins les liaisons chimiques que les atomes d'aluminium établissent avec les atomes d'autres éléments sont essentiellement covalentes.

* Les gisements de la cryolithe, si importante pour la fabrication de l'aluminium, sont très peu nombreux. Aussi prépare-t-on de la cryolithe artificielle par réaction entre l'hydroxyde d'aluminium et l'acide fluorhydrique, la solution acide est neutralisée ensuite par de la soude.

Une autre particularité de l'aluminium (ainsi que du gallium, de l'indium et du thallium) qui les distingue du bore est que l'on trouve dans la couche électronique extérieure des sous-niveaux *d* vacants. De ce fait la coordinence de l'aluminium dans ses composés peut être égale non seulement à quatre comme pour le bore, mais encore à six.

Les composés de l'aluminium de formule $AlE_3$ sont déficients en électrons comme le sont les composés analogues de bore ; dans les molécules isolées de ces composés, la couche électronique extérieure de l'atome d'aluminium ne contient

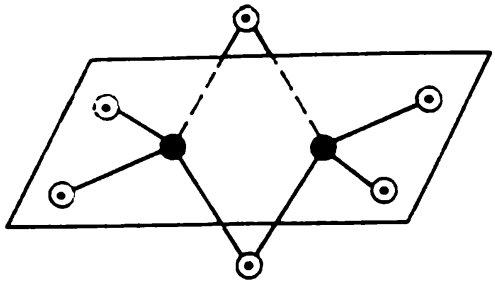
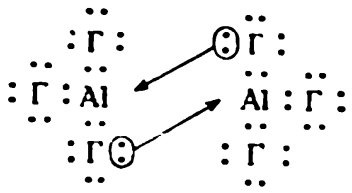


Fig. 166. Représentation schématique de la configuration spatiale de la molécule $Al_2Cl_6$ :
cercles noirs — atomes d'aluminium ; cercles blancs — atomes de chlore.

que six électrons. L'atome d'aluminium peut donc se comporter comme accepteur d'électrons. Aussi les halogénures d'aluminium forment par le mécanisme donneur-accepteur des dimères



(sur ce schéma la lettre Γ désigne les atomes d'halogène).

On voit que dans ces dimères deux atomes d'halogène jouent le rôle de « ponts ». La figure 166 représente la structure spatiale des molécules $Al_2Cl_6$. Les halogénures d'aluminium existent sous forme de dimères $Al_2\Gamma_6$ que l'on trouve à l'état liquide et à l'état gazeux. Néanmoins, par tradition, on exprime leurs compositions par la formule $Al\Gamma_3$ que nous utiliserons dans ce qui suit.

L'*hydrure d'aluminium* $AlH_3$ est aussi un composé déficient en électrons, mais l'atome d'hydrogène ne comportant pas de doublet non partagé, ne peut se comporter en donneur d'électrons. Aussi les molécules $AlH_3$ s'unissent entre elles par des liaisons tricentrées par l'intermédiaire d'atomes d'hydrogène ; ces liaisons sont analogues à celles qui s'établissent dans les molécules des boranes (voir § 217). Grâce à ces liaisons il se forme un polymère solide dont la composition peut être représentée par la formule $(AlH_3)_n$.

L'aluminium est un métal léger, de couleur blanc argenté. Il se laisse finement tréfiler et laminer.

A la température ordinaire l'aluminium ne s'altère pas à l'air, parce que sa surface se recouvre d'une mince couche d'oxyde ayant d'excellentes caractéristiques de protection. Si on arrive à supprimer cette pellicule d'oxyde, par exemple par formation d'un amalgame

d'aluminium, le métal s'oxyde rapidement avec dégagement de chaleur.

Le potentiel d'électrode standard de l'aluminium est égal à —1,663 V. Malgré cette grande valeur négative, l'aluminium ne déplace pas l'hydrogène de l'eau, tout simplement parce qu'il est recouvert d'une pellicule d'oxyde. L'amalgame d'aluminium ne comportant pas de couche d'oxyde superficielle, réagit énergiquement avec l'eau en dégageant de l'hydrogène.

L'aluminium se dissout aisément dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués, surtout à chaud. L'acide nitrique très dilué et l'acide nitrique concentré, mais froid, n'attaquent pas l'aluminium.

Lorsqu'on soumet l'aluminium à l'action des solutions aqueuses d'alcalis, la couche d'oxyde s'y dissout et il se forme des *aluminates* qui sont des sels dans lesquels l'aluminium fait partie de l'anion:

$$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O = \underset{\substack{\text{tétrahydroxyalumina}\\\text{sodique}}}{2Na[Al(OH)_4]}$$

L'aluminium mis à nu réagit avec l'eau en dégageant de l'hydrogène

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

L'hydroxyde d'aluminium formé réagit avec l'alcali en excès en donnant l'hydroxyaluminate:

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

En multipliant par deux cette dernière équation et en l'additionnant avec l'équation qui précède, on obtient l'équation globale décrivant le processus de dissolution de l'aluminium dans une solution aqueuse d'alcali:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2$$

L'aluminium se dissout de façon notable dans les solutions des sels qui par hydrolyse ont une réaction acide ou basique, par exemple dans les solutions de $Na_2CO_3$.

Si on chauffe à l'air de la poudre d'aluminium (ou du clinquant d'aluminium), elle s'enflamme et brûle avec une flamme blanche éblouissante en formant de l'oxyde d'aluminium $Al_2O_3$.

La principale application de l'aluminium est la fabrication d'alliages à base d'aluminium. On lui ajoute des éléments d'alliage (cuivre, silicium, magnésium, zinc, manganèse) surtout pour augmenter sa résistance mécanique. Les alliages les plus utilisés sont les *duralumins* contenant du cuivre et du magnésium, les *alpax* contenant du silicium et les *magnaliums* (contenant 9,5 à 11,5 % de magnésium). Le principal avantage de ces alliages est leur faible

densité (2,5 à 2,8 g/cm$^3$), leur grande résistance mécanique (rapportée à l'unité de masse), leur bonne résistance à la corrosion atmosphérique, leur prix de revient relativement peu élevé et une fabrication et un usinage aisés. Les alliages d'aluminium sont utilisés pour la construction de fusées, d'avions, d'automobiles, de navires, d'appareils de contrôle et de mesure, dans la fabrication d'articles de ménage, etc. Après l'acier et la fonte les alliages d'aluminium sont ceux qui trouvent le plus d'applications.

L'aluminium est un des principaux éléments d'addition utilisés pour la fabrication d'alliages à base de cuivre, de magnésium, de titane, de nickel, de zinc et de fer.

A l'état pur l'aluminium sert à la fabrication d'équipements chimiques, de fils et de condensateurs électriques. Bien que la conductibilité électrique de l'aluminium ne représente que 60 % de celle du cuivre, cet inconvénient est largement compensé par sa faible densité, ce qui permet d'utiliser des fils de plus grande section ; à conductibilité électrique égale, un fil d'aluminium pèse deux fois moins qu'un fil de cuivre.

Une application importante de l'aluminium est l'*aluminiage*, opération consistant à saturer en aluminium la couche superficielle de pièces en acier ou en fonte, dans le but de les protéger contre l'oxydation au chauffage. En métallurgie l'aluminium sert à la fabrication par le procédé dit d'aluminothermie (cf. § 192) du calcium, du baryum, du lithium et d'autres métaux.

L'*oxyde d'aluminium* ou *alumine* $Al_2O_3$ existe dans la nature à l'état cristallin et porte alors le nom de *corindon*. Ce minéral a une très grande dureté. Les cristaux transparents de corindon, colorés en rouge ou en bleu par des impuretés, sont des pierres précieuses — le rubis et le saphir. Actuellement on produit le rubis artificiellement par fusion de l'alumine au four électrique. Ces rubis sont destinés surtout à des applications techniques, telles les pièces d'appareils de précision. Les cristaux de rubis dopés par $Cr_2O_3$ constituent les éléments générateurs des lasers, dispositifs émettant un rayonnement monochromatique.

Le corindon et ses variétés polycristallines contenant beaucoup d'impuretés sont utilisés comme des abrasifs (émeri).

L'*hydroxyde d'aluminium* $Al(OH)_3$ forme un précipité gélatineux lorsqu'on fait agir un alcali sur une solution d'un sel d'aluminium ; il a tendance à former des solutions colloïdales.

L'hydroxyde d'aluminium est un hydroxyde typiquement amphotère. Avec les acides il forme des sels où l'aluminium est le cation, et avec les bases des aluminates. Lorsque l'hydroxyde d'aluminium entre en réaction avec une solution aqueuse d'un alcali ou lorsque l'aluminium métallique s'y dissout, il se forme des hydroxyaluminates tels que $Na[Al(OH)_4]$. Lorsqu'on fond ensemble de l'oxyde d'aluminium avec des oxydes ou des hydroxydes correspondants,

on obtient des *méta-aluminates*, qui sont les dérivés de l'*acide méta-aluminique* $HAlO_2$, par exemple

$$Al_2O_3 + 2KOH = 2KAlO_2 + H_2O$$

Aussi bien les sels d'aluminium que les aluminates s'hydrolysent fortement en solution. Par suite les sels d'aluminium dérivant d'un acide faible se transforment en solution en sels basiques ou bien subissent une hydrolyse complète. Par exemple, l'interaction en solution d'un sel d'aluminium avec $Na_2CO_3$ donne non pas du carbonate d'aluminium, mais de l'hydroxyde d'aluminium avec dégagement de bioxyde de carbone:

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$$

Le *chlorure d'aluminium* $AlCl_3$. On prépare le chlorure d'aluminium anhydre par réaction directe du chlore et de l'aluminium. Il est largement utilisé comme catalyseur dans la synthèse organique. $AlCl_3$ se dissout dans l'eau en dégageant une grande quantité de chaleur. Lorsqu'on évapore la solution obtenue, le chlorure s'hydrolyse et donne de l'hydroxyde d'aluminium et de l'hydrogène chloré qui se dégage. Si l'évaporation s'effectue en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, on peut obtenir des cristaux de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

Nous avons mentionné plus haut que les liaisons chimiques qu'établissent les atomes d'aluminium sont du type covalent. La nature des liaisons se reflète sur les propriétés des composés. Ainsi, à la pression atmosphérique normale, le chlorure d'aluminium anhydre se sublime dès 180 °C, tandis que sous grande pression il fond à 193 °C. A l'état liquide $AlCl_3$ ne conduit pas le courant électrique, aussi ne peut-on l'utiliser pour préparer l'aluminium par électrolyse.

Le *sulfate d'aluminium* $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ s'obtient en faisant agir de l'acide sulfurique chaud sur l'oxyde d'aluminium ou sur le kaolin. On l'utilise pour la purification de l'eau (voir § 212) et en papeterie.

L'*alun de potassium* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ est consommé en grandes quantités en tannerie et en teinturerie pour le mordançage des tissus de coton. Le mordançage résulte de ce que l'hydroxyde d'aluminium, qui se forme par hydrolyse de l'alun, se dépose sur les fibres des tissus dans un état de grande dispersion et, adsorbant le colorant, le fixe solidement sur les fibres.

**219. Gallium. Indium. Thallium.** Ce sont des éléments rares qui ne se rencontrent pas à l'état naturel en concentrations importantes. On les extrait des concentrats de zinc, après extraction du zinc.

A l'état libre ces éléments sont des métaux mous, de couleur blanc argenté, ayant des températures de fusion peu élevées. Ils

sont assez stables à l'air, ne décomposent pas l'eau, mais se dissolvent aisément dans les acides; le gallium et l'indium se dissolvent aussi dans les alcalis. En plus du degré d'oxydation égal à +3, ils peuvent avoir des degrés d'oxydation plus petits. Le thallium forme des composés où son degré d'oxydation est égal à +1.

Les oxydes et les hydroxydes de gallium (III) et d'indium (III) sont amphotères; l'hydroxyde de thallium $Tl(OH)_3$ ne présente que des propriétés de base.

Les composés de thallium (I) ressemblent, d'une part, aux composés des métaux alcalins et, d'autre part, aux composés de l'argent. Ainsi l'oxyde de thallium (I) $Tl_2O$ se combine énergiquement à l'eau en donnant l'hydroxyde de formule TlOH qui est une base forte, soluble dans l'eau.

La plupart des sels de thallium (I) sont solubles dans l'eau, mais les sels d'halogénures sont, tout comme les sels d'argent, très peu solubles dans l'eau et sont photosensibles. La seule exception est le fluorure TlF qui, tout comme AgF, est soluble dans l'eau.

On utilise le gallium métallique pour le remplissage des thermomètres en verre de silice servant à la mesure de hautes températures. Le gallium fond à 29,8 °C mais ne bout qu'à 2205 °C, de sorte que ces thermomètres peuvent être utilisés jusqu'à 1000 °C et même au-delà. En additionnant du gallium à l'aluminium on obtient des alliages qui se laissent former à chaud; les alliages de gallium et d'or sont utilisés en orfèvrerie et pour les prothèses dentaires.

On utilise l'indium à la place de l'argent pour la fabrication des réflecteurs. Les réflecteurs à revêtement d'indium ne se ternissent pas et leur coefficient de réflexion est donc invariable. L'indium est utilisé pour le revêtement des coussinets et comme constituant des alliages fusibles.

Le gallium et l'indium sont utilisés dans la technique des semiconducteurs pour le dopage du germanium et du silicium et à l'état de composés semiconducteurs avec le phosphore, l'arsenic et l'antimoine.

Les applications du thallium et de ses composés sont très variées bien que quantitativement petites. Les halogénures de thallium sont transparents dans l'infrarouge, ce qui détermine leur utilisation dans les appareils optiques pour l'infrarouge. Le carbonate de thallium sert à la fabrication de verres de haute réfringence. Le thallium entre dans la composition des électrodes des redresseurs au sélénium, c'est aussi un des activateurs des luminophores. Le sulfure de thallium sert à la fabrication de photocellules. Le thallium métallique entre dans la composition de nombreux alliages de plomb: alliages pour coussinets, alliages résistant aux acides, alliages à basse température de fusion.

*Le thallium et ses composés sont fortement toxiques.*

## Sous-groupe latéral du troisième groupe. Les lanthanides et les actinides

Les éléments du sous-groupe latéral du troisième groupe, ainsi que la famille des quatorze éléments *f* de numéros atomiques de 58 à 71, ont des propriétés chimiques et physico-chimiques semblables. Ces éléments (lanthanides) font suite au lanthane, d'où leur dénomination. Parfois on les désigne avec les éléments du sous-groupe latéral du troisième groupe sous le nom de *terres rares*.

A l'état naturel les éléments de la famille des terres rares existent tous ensemble. Ils forment des minéraux qui sont des solutions solides des composés analogues de ces différents métaux. Par exemple, le minéral *monazite*, qui est une des principales sources des terres rares, est pour l'essentiel constitué par des phosphates de cérium, de lanthane, d'yttrium et des autres métaux rares. Ainsi tous ces éléments, y compris ceux du sous-groupe latéral du troisième groupe, sont extraits des mêmes minéraux.

Les *actinides* sont une famille de quatorze éléments *f* de numéros atomiques de 90 à 103 qui font suite à l'actinium dans la classification périodique.

**220. Sous-groupe du scandium.** Dans le sous-groupe latéral du 3$^{e}$ groupe figurent les éléments: *scandium*, *yttrium*, *lanthane* et *actinium*. Dans la dernière couche des atomes se trouvent deux électrons et dans l'avant-dernière couche neuf électrons. Les structures de ces deux couches électroniques s'expriment par la formule $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)\,d^1ns^2$. Chacun de ces éléments marque le commencement des décades d'éléments *d*. Certaines de leurs propriétés sont indiquées dans le tableau 39. Dans la majorité de leurs composés, les éléments du sous-groupe du scandium ont un degré d'oxydation égal à +3.

Les teneurs de l'écorce terrestre en scandium, yttrium et lanthane sont de l'ordre de $10^{-3}$ % (en masse). La teneur en actinium est beaucoup plus petite, de l'ordre de $10^{-9}$ % (en masse), car ses deux isotopes naturels $^{227}$Ac et $^{228}$Ac sont radioactifs.

A l'état libre ce sont des métaux d'une couleur blanc argenté à hauts points de fusion. Leurs propriétés métalliques sont plus marquées que chez les éléments du sous-groupe principal. Ils sont solubles dans les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique dilués; à chaud ils se combinent à la majorité des éléments non métalliques.

Les oxydes des éléments de ce sous-groupe sont des substances de couleur blanche ayant des points de fusion élevés. Leurs hydroxydes ont des propriétés basiques qui vont croissant dans l'ordre Sc — Y — La. Les sels de scandium s'hydrolysent notablement et ceux de lanthane ne s'hydrolysent pratiquement pas, ce qui implique que $La(OH)_3$, est une base forte.

Le scandium ne trouve que peu d'applications, bien que depuis peu on envisage de l'utiliser en électronique. Ainsi certains ferrites (cf. § 242) contenant de l'oxyde de scandium en petite quantité sont utilisés dans les calculatrices électroniques rapides. Le scandium métallique peut servir de getter dans l'industrie des tubes à vide.

L'oxyde d'yttrium trouve des applications dans la fabrication des ferrites. L'isotope d'yttrium $^{90}$Y est utilisé en médecine.

Le lanthane est utilisé principalement sous forme d'un mélange avec les lanthanides (cf. § 221).

*Tableau 39*

**Propriétés des éléments du sous-groupe latéral du troisième groupe**

| | Sc | Y | La | Ac |
|---|---|---|---|---|
| Structure de la couche électronique extérieure de l'atome | $3s^23p^63d^14s^2$ | $4s^24p^64d^15s^2$ | $5s^25p^65d^16s^2$ | $6s^26p^66d^17s^2$ |
| Rayon de l'atome, nm | 0,164 | 0,181 | 0,187 | 0,203 |
| Energie d'ionisation | | | | |
| $E \rightarrow E^+$, eV | 6,56 | 6,22 | 5,58 | 5,1 |
| $E^+ \rightarrow E^{2+}$, eV | 12,8 | 12,24 | 11,06 | 12,1 |
| $E^{2+} \rightarrow E^{3+}$, eV | 24,75 | 20,5 | 19,17 | ... |
| Rayon de l'ion $E^{3+}$, nm | 0,083 | 0,097 | 0,104 | 0,111 |
| Densité, g/cm$^3$ | 3,02 | 4,48 | 6,16 | 10,1 |
| Température de fusion, °C | 1539 | 1528 | 920 | 1040±50 |
| Température d'ébullition, °C | Environ 2850 | Environ 3300 | 3450 | Environ 3300 |

**221. Les lanthanides.** La famille des lanthanides comporte 14 éléments *f* faisant suite au lanthane dans la classification périodique :

| 58 Cérium Ce | 59 Praséodyme Pr | 60 Néodyme Nd | 61 Prométhium Pm | 62 Samarium Sm |
|---|---|---|---|---|
| $...4f^25s^25p^66s^2$ | $...4f^35s^25p^66s^2$ | $...4f^45s^25p^66s^2$ | $...4f^55s^25p^66s^2$ | $...4f^65s^25p^66s^2$ |
| **63 Europium Eu** | **64 Gadolinium Gd** | **65 Terbium Tb** | **66 Dysprosium Dy** | **67 Holmium Ho** |
| $...4f^75s^25p^66s^2$ | $...4f^75s^25p^65d^16s^2$ | $...4f^95s^25p^66s^2$ | $...4f^{10}5s^25p^63s^2$ | $...4f^{11}5s^25p^26s^2$ |
| **68 Erbium Er** | **69 Thulium Tm** | **70 Ytterbium Yb** | **71 Lutétium Lu** | |
| $...4f^{12}5s^25p^66s^2$ | $...4f^{13}5s^25p^66s^2$ | $...4f^{14}5s^25p^66s^2$ | $...4f^{14}5s^25p^65d^16s^2$ | |

Au fur et à mesure qu'augmente le numéro atomique des éléments de cette famille, s'effectue le remplissage du sous-niveau *4f* de la troisième couche électronique (en comptant à partir de la couche périphérique), la structure de la couche périphérique restant inchangée ; pour la majorité des éléments toutes les autres couches

électroniques restent également immuables. C'est pour cela que les propriétés chimiques de tous les lanthanides sont semblables.

Les électrons viennent occuper le sous-niveau $4f$ et non le sous-niveau $5d$ pour la raison qu'ils y possèdent une énergie plus petite. On doit noter cependant que la différence entre les énergies des états $4f$ et $5d$ est très petite. Aussi un des électrons $4f$ (chez le cérium deux électrons $4f$) peut s'exciter et passer sur le sous-niveau $5d$, devenant ainsi électron de valence. C'est pour cette raison que dans la plupart de leurs composés les lanthanides ont un degré d'oxydation égal à $+3$ et non à $+2$. C'est ce qui explique la similitude des propriétés des lanthanides et des éléments du sous-groupe du scandium.

Nous avons dit au § 33 qu'à l'intérieur de chaque période les dimensions des atomes des éléments diminuent quand le numéro atomique augmente. Cette dépendance se manifeste non seulement pour les éléments des sous-groupes principaux, mais aussi pour les éléments des sous-groupes latéraux, et s'observe dans la famille des lanthanides (*contraction des lanthanides*).

Cet effet a une conséquence importante. Du fait de la contraction qui se manifeste dans la famille des lanthanides, les dimensions des atomes et des ions des éléments de la sixième période venant aussitôt après les lanthanides (Hf, Ta, W, etc.) sont très peu différentes des dimensions des atomes et des ions des éléments correspondants de la cinquième période (Zr, Nb, Mo, etc.); par ailleurs, pour les éléments des quatrième et cinquième périodes, ces caractéristiques diffèrent notablement (tableau 40).

*Tableau 40*

**Rayons atomiques (en nm) d'éléments des groupes latéraux**

| Périodes | Groupes | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | IV | V | VI | VII | VIII | | | I |
| IV | Ti 0,146 | V 0,134 | Cr 0,127 | Mn 0,130 | Fe 0,126 | Co 0,125 | Ni 0,124 | Cu 0,128 |
| V | Zr 0,160 | Nb 0,145 | Mo 0,139 | Tc 0,136 | Ru 0,134 | Rh 0,134 | Pd 0,137 | Ag 0,144 |
| VI | Hf 0,159 | Ta 0,146 | W 0,140 | Re 0,137 | Os 0,135 | Ir 0,135 | Pt 0,138 | Au 0,144 |

Du fait que les atomes et les ions des éléments analogues des sous-groupes latéraux appartenant à la cinquième et à la sixième période ont non seulement des structures électroniques semblables, mais aussi des dimensions pratiquement identiques, leurs propriétés chimiques sont beaucoup plus ressemblantes que celles des éléments des quatrième et cinquième périodes. Ainsi le zirconium ressemble beaucoup plus à l'hafnium qu'au titane, le niobium ressemble plus au tantale qu'au vanadium et ainsi de suite.

A l'état libre les lanthanides sont des substances typiquement métalliques, analogues au lanthane et à l'yttrium. Leurs oxydes sont insolubles dans l'eau, mais la fixent en formant des hydroxydes. Les hydroxydes sont très peu solubles dans l'eau et ont un caractère basique. La solubilité des sels des lanthanides est du même ordre que celle des sels de lanthane et d'yttrium. Le prométhium ne possède pas d'isotopes stables et n'existe pas à l'état naturel.

Par suite de la grande similitude des propriétés chimiques des composés des lanthanides, leur séparation à l'état pur à partir des mélanges naturels est fort ardue. Ce n'est qu'au cours des dernières décennies qu'ont été élaborés des procédés de séparation efficaces. Actuellement tous ces éléments peuvent être préparés à l'état de métaux purs.

De nombreux éléments de cette famille ont trouvé des applications techniques. Ils sont utilisés en sidérurgie et en métallurgie comme éléments d'alliages, mais surtout sous forme de *Mischmetall* qui est un alliage de lanthanides, à prédominance de cérium et de lanthane. De petites additions de ces métaux de terres rares améliorent la qualité de la fonte et des aciers inoxydables, à coupe rapide, résistant à chaud. L'addition de 0,35 % de Mischmetall au nichrome accroît de 10 fois sa durée d'exploitation à 1000 °C. L'addition de lanthanides aux alliages d'aluminium et de magnésium accroît leur résistance mécanique aux températures élevées.

L'industrie du verre est un grand consommateur de métaux de terres rares. Le verre dopé au cérium ne perd pas sa transparence sous l'action de radiations radioactives et de ce fait est utilisé en techniques nucléaires. Les oxydes de lanthane et de néodyme entrent dans la composition des verres optiques. De petites additions d'oxydes de lanthanides servent à décolorer et à colorer les verres. Ainsi une addition de $Nd_2O_3$ confère aux verres une couleur rouge vif et celle de $Pr_2O_3$ une coloration verte. Les oxydes de lanthanides servent à colorer la céramique, les émaux et les glaçures.

L'isotope radioactif de thulium $^{170}Tm$ permet de réaliser des générateurs portatifs de rayons X pour la radiographie.

**222. Les actinides.** La famille des actinides englobe 14 éléments *f* venant après l'actinium dans la classification périodique (cf. p. 308).

De même que dans la famille des lanthanides, dans les atomes des éléments de la famille des actinides, c'est la troisième couche électronique externe qui se remplit peu à peu (sous-niveau 5*f*); les structures de la dernière et de l'avant-dernière couche restent pendant ce temps inchangées, et par suite les propriétés chimiques de tous les éléments de cette famille sont similaires. La différence entre les états énergétiques des électrons occupant les sous-niveaux 5*f* et 6*d* dans les atomes des actinides est encore plus petite que celle observée dans la famille des lanthanides. Par suite, dans les atomes

| 90 | 91 | 92 | 93 | 94 |
|---|---|---|---|---|
| Thorium | Protactinium | Uranium | Neptunium | Plutonium |
| Th | Pa | U | Np | Pu |
| $\ldots 5f^{0}6s^{2}6p^{6}6d^{2}7s^{2}$ | $\ldots 5f^{2}6s^{2}6p^{6}6d^{1}7s^{2}$ | $\ldots 5f^{3}6s^{2}6p^{6}6d^{1}7s^{2}$ | $\ldots 5f^{4}6s^{2}6p^{6}6d^{1}7s^{2}$ | $\ldots 5f^{6}6s^{2}6p^{6}7s^{2}$ |
| 95 | 96 | 97 | 98 | 99 |
| Américium | Curium | Berkélium | Californium | Einsteinium |
| Am | Cm | Bk | Cf | Es |
| $\ldots 5f^{7}6s^{2}6p^{6}7s^{2}$ | $\ldots 5f^{7}6s^{2}6p^{6}6d^{1}7s^{2}$ | $\ldots 5f^{8}6s^{2}6p^{6}6d^{1}7s^{2}$ | $\ldots 5f^{10}6s^{2}6p^{6}7s^{2}$ | $\ldots 5f^{11}6s^{2}6p^{6}7s^{2}$ |
| 100 | 101 | 102 | 103 | |
| Formium | Mendélévium | (Nobélium) | (Lawrentium) | |
| Fm | Md | (No) | (Lr) | |
| $\ldots 5f^{12}6s^{2}6p^{6}7s^{2}$ | $\ldots 5f^{13}6s^{2}6p^{6}7s^{2}$ | $\ldots 5f^{14}6s^{2}6p^{6}7s^{2}$ | $\ldots 5f^{14}6s^{2}6p^{6}6d^{1}7s^{2}$ | |

des premiers membres de la famille des actinides, les électrons 5*f* passent très facilement sur le sous-niveau 6*d* et peuvent participer à l'établissement de liaisons chimiques. Aussi du thorium à l'uranium le degré d'oxydation le plus fréquent passe de +4 à +6. Au-delà de l'uranium l'état 5*f* devient énergétiquement plus stable et l'excitation des électrons dans l'état 6*d* exige une importante dépense d'énergie. De l'uranium au curium le degré d'oxydation des éléments décroît de +6 à +3 (pour le neptunium et le plutonium on connaît cependant des composés avec un degré d'oxydation de ces éléments égal à +6 et à +7). Le berkélium et les éléments qui le suivent présentent dans tous leurs composés un degré d'oxydation égal à +3.

Tous les actinides sont radioactifs. Le thorium, le protactinium et l'uranium existent à l'état naturel parce qu'ils possèdent des isotopes de grande durée de vie. On trouve également à l'état naturel mais en quantités infimes du neptunium et du plutonium. Tous les autres éléments ont été préparés artificiellement au cours de ces 30 dernières années (cf. § 36).

Bien que les atomes des actinides soient instables, les sept premiers éléments de cette famille peuvent être préparés en quantités notables aussi bien à l'état libre que sous forme de composés — oxydes, halogénures, etc.

Les hydroxydes d'actinides $E(OH)_3$ sont basiques. Les sels correspondants ont des solubilités de même ordre que celles des sels de lanthanides.

Le *thorium* existe dans l'écorce terrestre avec une teneur de $10^{-3}$ % (en masse) environ. Ses minéraux accompagnent toujours les métaux de terres rares, l'uranium et quelques autres métaux. La principale source d'extraction du thorium est le minéral monazite.

A l'état libre le thorium est un métal blanc argenté, plastique et ayant une température de fusion élevée. Dans ses composés il a un degré d'oxydation égal à +4; son principal oxyde est $ThO_2$.

Le thorium est utilisé en technique nucléaire. Lorsqu'on soumet le thorium naturel constitué presque entièrement par l'isotope $^{232}Th$ à l'action des neutrons, il se transforme en l'isotope d'uranium $^{233}U$ qui sert de combustible nucléaire (cf. § 36). D'autre part, le thorium est utilisé comme élément d'addition dans de nombreux alliages. Ainsi les alliages de magnésium contenant du thorium, du zinc, du zirconium et du manganèse, ont une faible densité, une grande résistance mécanique et chimique à haute température.

L'*uranium* fut découvert en 1789 mais ne fut isolé à l'état libre (métal de couleur gris d'acier) qu'en 1842. Sa teneur dans l'écorce terrestre est évaluée à $3 \cdot 10^{-4}$ % (en masse), ce qui correspond à $1{,}3 \cdot 10^{14}$ tonnes de métal. On connaît beaucoup de composés naturels de l'uranium; le minéral le plus important est la *pechblende* ou

*uraninite* (bioxyde d'uranium $UO_2$), le *nasturan* (phase de composition variable $UO_{2,0-2,6}$) et la *carnotite* $K_2(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot nH_2O$. Les minerais d'uranium ne contiennent en général que 0,5 % de minéral utile.

L'uranium naturel est constitué de trois isotopes radioactifs: $^{238}U$ (~99,3 %), $^{235}U$ (~0,7 %) et $^{234}U$ (~0,005 %). Les demi-périodes de désintégration de ces isotopes sont respectivement: $4,5 \cdot 10^9$ ans, $7 \cdot 10^8$ ans et $2,5 \cdot 10^5$ ans.

La principale propriété de l'uranium est que les noyaux de certains de ses isotopes sont capables de subir une fission lorsqu'ils captent des neutrons; cette fission du noyau d'uranium s'accompagne d'un énorme dégagement d'énergie. Cette propriété est mise à profit dans les réacteurs nucléaires utilisés pour la production d'énergie et dans la bombe atomique (cf. § 36). Pour la production d'énergie on utilise les isotopes $^{235}U$ et $^{233}U$. L'isotope $^{235}U$ est utilisé sous forme d'uranium naturel enrichi en cet isotope. Le procédé le plus efficace pour réaliser l'enrichissement (ou pour isoler l'isotope) est fondé sur la différence des vitesses de diffusion des composés gazeux des différents isotopes d'uranium à travers des parois poreuses. Le composé gazeux utilisé est l'*hexafluorure* $UF_6$ (se sublime à 56,5 °C). A partir de l'isotope $^{238}U$ on prépare l'isotope de plutonium $^{239}Pu$ qui peut lui aussi être utilisé dans les réacteurs nucléaires et dans les bombes atomiques.

L'uranium forme un grand nombre de composés dont les plus caractéristiques sont les composés d'uranium (VI).

Le *trioxyde d'uranium* ou *anhydride d'uranium* $UO_3$ (poudre de couleur orange) a les propriétés d'un oxyde amphotère. Par dissolution dans les acides il forme des sels (par exemple $UO_2Cl_2$) dont le cation est l'ion $UO_2^{2+}$, dénommé *uranyle*.

Les sels d'uranyle sont généralement de couleur jaune-vert et sont solubles dans l'eau. En faisant agir un alcali sur une solution d'un sel d'uranyle, on obtient les sels de l'*acide uranique* $H_2UO_4$, appelés *uranates*, ou les sels de l'*acide diuranique* $H_2U_2O_7$, appelés *diuranates*, par exemple uranate de sodium $Na_2UO_4$ et diuranate de sodium $Na_2U_2O_7$. Ce dernier sert à la fabrication du verre à uranium, qui produit une fluorescence de couleur jaune-vert.

## CHAPITRE XXI

# SOUS-GROUPES LATÉRAUX DES GROUPES IV, V, VI ET VII

Nous nous sommes déjà familiarisés avec les propriétés des éléments des sous-groupes latéraux des trois premiers groupes de la classification périodique; avant de passer à l'étude des autres sous-groupes latéraux, nous pouvons dès maintenant présenter une caractéristique générale des éléments formant les sous-groupes latéraux et désignés sous le nom d'*éléments de transition*.

**223. Caractéristique générale des éléments de transition.** C'est la structure électronique des atomes des éléments de transition qui détermine en premier lieu leurs propriétés particulières; leurs couches électroniques externes contiennent en général deux électrons *s* (parfois un seul électron *s*) *. Les faibles valeurs de l'énergie d'ionisation des atomes de ces éléments témoignent de ce que les électrons périphériques sont assez faiblement attachés aux noyaux. Les énergies d'ionisation ont les valeurs suivantes (en électrons-volts): vanadium — 6,74, chrome — 6,76, manganèse — 7,43, fer — 7,90, cobalt — 7,86. C'est pour cela que dans leurs composés les éléments de transition présentent des degrés d'oxydation positifs et se comportent comme de vrais métaux, ce qui les rend comparables aux métaux des sous-groupes principaux.

On dénote cependant certaines différences entre les métaux des sous-groupes principaux et latéraux. Ces différences sont également déterminées par les particularités de la structure électronique des éléments de transition, dont l'une des plus notables est que dans leur avant-dernière couche électronique il existe un sous-niveau *d* incomplètement occupé. Les atomes des éléments de transition peuvent utiliser pour l'établissement de liaisons chimiques, en plus des électrons périphériques (comme c'est le cas pour les éléments des sous-groupes principaux), les électrons *d* et les orbitales *d* vacantes de la couche sous-jacente. De ce fait une valence variable est beaucoup plus fréquente chez les éléments de transition que chez

---

* Le palladium fait exception, car à l'état non excité ses atomes n'ont pas d'électrons 6*s*.

les métaux des sous-groupes principaux. La possibilité d'établir des liaisons chimiques avec la participation des électrons *d* et des orbitales *d* vacantes détermine l'aptitude des éléments de transition à former des complexes stables. Nous avons signalé au § 206 que de nombreux composés des éléments de transition possèdent une coloration caractéristique, tandis que la plupart des composés des métaux des sous-groupes principaux sont incolores. Cela tient également aux particularités de la structure électronique.

Presque tous les éléments des sous-groupes principaux des groupes IV à VII de la classification périodique sont des substances non métalliques, tandis que les éléments des sous-groupes latéraux sont des métaux. De ce fait, dans la partie de droite de la classification périodique, les différences de propriétés entre les éléments des sous-groupes principaux et les éléments des sous-groupes latéraux sont particulièrement grandes. On notera cependant que lorsque les éléments des sous-groupes principaux et latéraux se trouvent dans leurs états d'oxydation maximale, leurs composés similaires présentent de grandes analogies. Ainsi, par exemple, le chrome qui est un élément du sous-groupe latéral du groupe VI forme un oxyde acide $CrO_3$ dont les propriétés sont analogues à celles du trioxyde de soufre $SO_3$. Dans les conditions usuelles ces deux substances sont des corps solides et réagissent avec l'eau pour former des acides de formule $H_2EO_4$. De même les oxydes de manganèse et de chlore, correspondant à leurs plus grands degrés d'oxydation ($Mn_2O_7$ et $Cl_2O_7$), ont des propriétés similaires et sont des anhydrides d'acides forts de formule générale $HEO_4$.

Cette similitude des propriétés s'explique par ce qu'à leur plus haut degré d'oxydation les atomes des éléments des sous-groupes principaux et latéraux ont des structures électroniques ressemblantes. Par exemple, la structure électronique de l'atome de chrome est $1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$. Lorsque le chrome assume son plus haut degré d'oxydation (+6 par exemple dans $CrO_3$), six de ses électrons (cinq électrons 3*d* et un électron 4*s*) forment avec les électrons de valence des atomes voisins (dans $CrO_3$ ce sont les atomes d'oxygène) des doublets partagés qui assurent les liaisons chimiques. Les autres électrons de l'atome de chrome ne participant pas directement aux liaisons chimiques ont la configuration électronique du gaz rare: $1s^22s^22p^63s^23p^6$. De même pour l'atome de soufre à son plus haut degré d'oxydation (+6, par exemple, dans $SO_3$), six électrons participent à l'établissement des liaisons covalentes, la configuration des autres électrons ($1s^22s^22p^6$) correspond elle aussi à celle d'un gaz rare.

Nous savons qu'à l'intérieur d'une même période pour les éléments des sous-groupes principaux (ce sont les éléments *s* et *p*) le nombre d'électrons dans la couche périphérique des atomes augmente avec leur numéro atomique; la conséquence en est que l'on

passe rapidement d'éléments typiquement métalliques aux éléments typiquement non métalliques. Dans le cas des éléments de transition l'accroissement du numéro atomique ne s'accompagne pas d'une modification substantielle de la structure de la couche électronique externe; par suite leurs propriétés chimiques varient à l'intérieur de la période, bien que d'une façon régulière, mais beaucoup moins fortement que pour les éléments des sous-groupes principaux.

A l'intérieur d'une décade d'éléments de transition (par exemple du scandium au zinc) les plus grands degrés d'oxydation stables des éléments croissent d'abord (du fait de l'augmentation du nombre d'électrons *d* pouvant participer à l'établissement de liaisons chimiques) puis décroissent (du fait du renforcement des interactions des électrons *d* avec le noyau dont la charge augmente). Ainsi les degrés d'oxydation maximum du scandium, du titane, du vanadium, du chrome et du manganèse correspondent aux numéros des groupes, tandis que pour le fer le degré d'oxydation maximum est égal à 6, pour le cobalt, le nickel et le cuivre il est égal à 3, et pour le zinc à 2. La stabilité des composés où l'élément a un degré d'oxydation donné est par suite variable. Par exemple, les oxydes TiO et VO, où le vanadium et le titane ont un degré d'oxydation égal à +2, sont des réducteurs puissants, tandis que les oxydes de cuivre et de zinc (CuO et ZnO) ne manifestent pas de propriétés réductrices.

La stabilité des composés des éléments des sous-groupes principaux où les éléments présentent leur plus grand degré d'oxydation décroît à mesure qu'augmente le numéro atomique de l'élément. Par exemple, les composés de carbone et de silicium où ces éléments ont leur degré d'oxydation égal à +4 sont parfaitement stables, tandis que les composés analogues du plomb ($PbO_2$ par exemple) sont peu stables et sont facilement réduits. Dans les sous-groupes latéraux c'est l'inverse qui se produit: à mesure qu'augmente le numéro atomique, la stabilité des composés du plus grand degré d'oxydation augmente. Par exemple, les composés de chrome (VI) sont des oxydants énergiques, tandis que les composés de molybdène (VI) ou de tungstène (VI) ne sont des oxydants qu'occasionnellement.

A l'intérieur de chaque sous-groupe latéral on constate des similitudes notables entre les propriétés des éléments de la cinquième et de la sixième période. Nous avons indiqué au § 221 que cela résulte de la contraction des lanthanides.

### Sous-groupe du titane

Ce sous-groupe latéral du IV$^{ième}$ groupe comporte les éléments suivants: *titane*, *zirconium*, *hafnium* et l'élément *kurtchatovium* qui a été obtenu artificiellement (cf. § 36). Les propriétés métalliques de ces éléments sont plus marquées que celles des éléments du sous-

groupe principal du groupe IV — l'étain et le plomb. La dernière couche électronique des atomes des éléments du sous-groupe du titane contient deux électrons et l'avant-dernière en comporte 10, dont deux occupent le sous-niveau *d*. De ce fait le degré d'oxydation normal de ces métaux est égal à +4.

A l'état libre le titane et ses analogues sont des substances typiquement métalliques dont la couleur rappelle l'acier. Ils ont des températures de fusion élevées et résistent bien à l'action de l'air et de l'eau.

**224. Le titane.** C'est un élément très répandu dans la nature; sa teneur dans l'écorce terrestre est de 0,6 % (en masse), donc plus élevée que celle des métaux aussi courants que le cuivre, le plomb et le zinc.

Les minéraux renfermant du titane se rencontrent partout. Les plus importants sont: les *titanomagnétites* $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$, l'*ilménite* $FeTiO_3$, le *sphène* $CaTiSiO_5$ et le *rutile* $TiO_2$. En U.R.S.S. les principaux gisements de titane se trouvent dans l'Oural.

Dans l'industrie le minerai ou le concentré est d'abord transformé en bioxyde de titane $TiO_2$ que l'on soumet ensuite à la chloruration. Or. même à 800-1000 °C la chloruration évolue trop lentement. On n'arrive à un taux de chloruration rentable que si on la réalise en présence de carbone qui a pour fonction de fixer l'oxygène en oxyde de carbone:

$$TiO_2 + 2Cl_2 + 2C = TiCl_4 + 2CO$$

Le chlorure de titane (IV) est alors réduit par le magnésium

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

En chauffant sous vide le mélange obtenu, le magnésium et le chlorure de magnésium s'évaporent et se condensent dans les parties froides de l'appareil. Le résidu, l'éponge de titane, est transformé par fusion en un métal compact et ductile.

La présence d'impuretés telles que l'oxygène, l'azote et le carbone affecte les propriétés mécaniques du titane et si leur concentration est trop grande, le titane devient fragile et inutilisable. Comme le titane réagit aux températures élevées avec les substances citées, sa réduction doit être effectuée en atmosphère d'argon et sa fusion et sa purification sous vide poussé.

De petites quantités de titane de très haute pureté peuvent être obtenues par le procédé d'ioduration (cf. § 193).

Le titane métallique fond à 1665 °C. Sa densité est de 4,505 g/cm$^3$. C'est un métal assez actif; le potentiel d'électrode standard du système $Ti/Ti^{2+}$ est égal à —1,63 V. Cependant grâce à la présence à sa surface d'une couche protectrice, le titane résiste très bien à la corrosion, mieux que les aciers inoxydables. Il ne s'oxyde ni à l'air, ni dans l'eau de mer et ne s'altère pas dans différents milieux cor-

rosifs, notamment dans les solutions diluées et concentrées d'acide nitrique et même dans l'eau régale.

Du fait de son excellente tenue à la corrosion, le titane est un excellent matériau pour la fabrication d'équipements chimiques. Mais c'est la principale propriété du titane et de ses alliages avec l'aluminium et d'autres métaux — sa résistance aux hautes températures, qui détermine son application croissante en technique, d'autant plus qu'il conserve à haute température une bonne résistance mécanique. Par suite il est largement utilisé dans la construction aérospatiale.

La densité du titane n'est pas beaucoup plus grande que celle de l'aluminium, mais il a une résistance mécanique trois fois plus grande, ce qui offre d'excellentes perspectives de son utilisation dans la construction mécanique. Par exemple, l'utilisation dans les moteurs à combustion interne de pièces de titane permet de diminuer de 30 % leur masse totale.

Les grandes perspectives de ses applications pratiques ont déterminé une rapide extension de sa production. En 1948, la première production industrielle du titane a été de 2,5 tonnes, en 1954, sa production mondiale a été de 7000 t et en 1957 elle atteignait 30 000 t. Aucune autre production métallurgique n'a connu de développement aussi rapide.

Aux hautes températures le titane se combine aux halogènes, à l'oxygène, au soufre, à l'azote et à d'autres éléments. Cette propriété est mise à profit en sidérurgie. Par addition des alliages de titane avec le fer (les *ferrotitanes*) à l'acier en fusion, on élimine l'azote et l'oxygène qui s'y trouvent et les lingots d'acier obtenus par coulée sont alors homogènes et sans cavernes.

Avec le carbone le titane forme le carbure de titane. Les alliages constitués par les carbures de titane et de tungstène et le cobalt ont une dureté peu différente de celle du diamant.

Le *bioxyde de titane* $TiO_2$ est une substance réfractaire de couleur blanche, insoluble dans l'eau et dans les acides dilués. C'est un oxyde amphotère dont les propriétés acides et basiques sont faibles.

Les applications du bioxyde de titane concernent la fabrication de verres réfractaires, des glaçures, des émaux, de la vaisselle de laboratoire résistant à la chaleur, la fabrication de peintures à l'huile blanches ayant un grand pouvoir couvrant (*blanc de titane*).

En fondant ensemble $TiO_2$ et $BaCO_3$ on obtient le *titanate de baryum* $BaTiO_3$ qui est une substance ayant une grande permittivité diélectrique et pouvant subir une électrostriction sous l'action de champs électriques appliqués. Les cristaux de titanate de baryum sont utilisés pour la fabrication de condensateurs électriques de grande capacité sous un faible volume, d'éléments strictifs pour la génération d'ultrasons, de pick-up pour la reproduction des sons, d'appareils hydro-acoustiques.

**225. Le zirconium et l'hafnium.** Le zirconium est assez répandu dans la nature : sa teneur dans l'écorce terrestre est égale à 0,025 % (en masse). Mais il est très disséminé et il n'existe que très peu de gisements de quelque importance.

A l'état libre c'est un métal brillant d'une densité de 6,45 g $cm^3$, fondant à 1855 °C. Lorsqu'il ne contient pas d'impureté, le zirconium est un métal très plastique qui se laisse travailler à chaud et à froid. Ses propriétés mécaniques sont fortement affectées par les impuretés non métalliques, notamment l'oxygène.

Une des plus importantes propriétés du zirconium métallique est son excellente tenue à la corrosion dans les milieux les plus divers. Ainsi il est insoluble dans les acides nitrique, chlorhydrique et dans les alcalis.

Le zirconium ne capte presque pas les neutrons lents (thermiques). Cette propriété, conjointement avec son excellente tenue à la corrosion, ses bonnes propriétés mécaniques aux hautes températures font que le zirconium et ses alliages sont des matériaux de prédilection pour la construction d'équipements nucléaires pour l'énergétique. Parmi les alliages de zirconium, citons les *Zircaloys*, à base de zirconium avec addition de petites quantités d'étain, de fer, de chrome et de nickel.

Dans la fabrication de l'acier les additions de zirconium servent à éliminer l'oxygène, l'azote et le soufre. D'autre part, il sert d'élément d'alliage pour les aciers de blindage, inoxydables et résistants à chaud.

L'adjonction de zirconium au cuivre relève sa résistance mécanique sans que sa conductibilité électrique diminue de beaucoup. L'alliage à base de magnésium contenant 4 à 5 % de zinc et 0,6 à 0,7 % de zirconium a une résistance mécanique double de celle du magnésium pur et la conserve jusqu'à 200 °C. L'adjonction de zirconium aux alliages d'aluminium améliore leurs qualités.

Le *bioxyde de zirconium* $ZrO_2$ a une température de fusion élevée (2700 °C environ), un très faible coefficient de dilatation thermique et une bonne résistance chimique. Aussi l'utilise-t-on pour la fabrication d'objets réfractaires, des creusets par exemple. Dans l'industrie du verre il sert à fabriquer des verres résistant à chaud et dans l'industrie céramique pour la préparation de glaçures et d'émaux.

Le *carbure de zirconium* ZrC, qui a une très grande dureté, trouve des applications comme abrasif et pour la coupe du verre (à la place du diamant).

L'*hafnium* ne forme pas de minéraux propres et à l'état naturel accompagne le zirconium. Par ses propriétés chimiques, il ressemble au zirconium, mais s'en distingue par son aptitude à capter les neutrons et trouve donc des applications dans les dispositifs de régulation et de protection des réacteurs nucléaires. On utilise pour

cela aussi bien l'hafnium métallique que ses composés, le bioxyde $HfO_2$ par exemple. Le bioxyde entre aussi dans la composition des verres d'optique de grande réfringence.

## Sous-groupe du vanadium

Le sous-groupe du vanadium englobe les éléments suivants du sous-groupe latéral du groupe V: *vanadium*, *niobium* et *tantale*. Ne possédant dans la couche périphérique des atomes qu'un ou deux électrons, ces éléments se distinguent des éléments du sous-groupe principal (azote, phosphore, etc.) par une prédominance des propriétés métalliques et par l'absence de composés hydrogénés. Les dérivés des éléments des deux sous-groupes présentent de grandes similitudes lorsqu'ils se trouvent dans l'état d'oxydation maximum.

Pour le vanadium et ses analogues les plus courants sont les composés où ces éléments ont un degré d'oxydation égal à +5. Leurs oxydes supérieurs ont des propriétés acides et forment les acides vanadique, niobique et tantalique avec les sels correspondants. Les oxydes inférieurs sont de caractère basique.

A l'état libre le vanadium, le niobium et le tantale résistent bien aux agents chimiques et ont des températures de fusion élevées. Ces métaux, ainsi que le chrome, le molybdène, le tungstène, le rhénium (cf. §§ 228 à 232), le rhodium, le ruthénium, l'osmium et l'iridium (cf. tableau 43) forment le groupe des *métaux réfractaires*. Par métaux réfractaires on entend tous les métaux ayant des températures de fusion supérieures à celle du chrome (1890 °C).

Les métaux réfractaires et leurs alliages trouvent depuis peu de nombreuses applications dans les techniques modernes.

**226. Le vanadium.** Il existe à l'état naturel de nombreux composés de vanadium, mais ils sont disséminés et on n'en connaît pas de gisements de quelque importance. La teneur totale du vanadium dans l'écorce terrestre est estimée à 0,0015 % (en masse).

En U.R.S.S. la principale source d'obtention du vanadium est constituée par les minerais de fer et les minerais polymétalliques, renfermant de petites quantités de vanadium. On en extrait soit un alliage de vanadium et de fer (le *ferrovanadium*), soit l'anhydride de vanadium $V_2O_5$. On prépare le métal pur à partir de ses composés soit par calciothermie de $V_2O_5$, soit par réduction de $VCl_3$ par le magnésium et enfin par dissociation thermique de $VI_2$.

Le vanadium pur est un métal ductile de couleur argentée, d'une densité de 5,96 g/cm$^3$, qui fond à 1900 °C environ. Comme dans le cas du titane, ses propriétés mécaniques sont affectées par les impuretés d'oxygène, d'azote et d'hydrogène.

Le vanadium résiste bien à l'attaque par l'eau ordinaire, l'eau de mer et les solutions alcalines. Il est soluble dans l'acide fluorhy-

drique, dans les acides nitrique et sulfurique concentrés et dans l'eau régale.

On l'utilise surtout comme élément d'alliage dans les aciers. Un acier ne contenant que 0,1 à 0,3 % de vanadium présente d'excellentes caractéristiques de résistance mécanique, d'élasticité et de résistance aux chocs, ce qui permet de l'utiliser pour la fabrication des essieux d'automobiles qui sont constamment soumis à des vibrations. En règle générale les aciers sont alliés simultanément au vanadium et à d'autres métaux : chrome, nickel, tungstène, molybdène. Le vanadium sert surtout à la fabrication d'aciers de construction et d'aciers à outil (cf. § 241). Il est utilisé également pour le dopage de la fonte.

On connaît quatre oxydes de vanadium : VO, $V_2O_3$, $VO_2$ et $V_2O_5$. L'oxyde supérieur $V_2O_5$ a des propriétés acides bien marquées, l'oxyde $VO_2$ est amphotère et les oxydes inférieurs sont basiques. Le plus important de tous est l'oxyde supérieur $V_2O_5$ et ses dérivés.

L'*oxyde de vanadium* (V) ou *anhydride vanadique* $V_2O_5$ est une substance de couleur orangée qui se dissout dans les alcalis en donnant des sels de l'*acide métavanadique* $HVO_3$, que l'on appelle *vanadates*.

L'anhydride vanadique et les vanadates servent de catalyseurs dans la fabrication d'acide sulfurique par le procédé de contact, ainsi qu'en synthèse organique. Les composés du vanadium trouvent aussi des applications en verrerie, en thérapeutique et en photographie.

**227. Le niobium et le tantale.** L'écorce terrestre contient 0,002 % de niobium et 0,0002 % (en masse) de tantale. Ces deux éléments présentent de nombreuses similitudes avec le vanadium. A l'état libre ce sont des métaux réfractaires, durs mais non fragiles qui se laissent travailler. La densité du niobium est 8,57 g/cm³ et celle du tantale 16,6 g/cm³ ; les points de fusion sont 2500 °C pour le niobium et 3000 °C pour le tantale.

Les deux métaux, le tantale surtout, résistent bien à de nombreux milieux agressifs. Les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, chlorique et l'eau régale ne les attaquent pas du fait de la présence sur leurs surfaces de pellicules d'oxydes très solides et chimiquement stables. Dans le cas du tantale cette pellicule est constituée par l'oxyde de tantale (V) $Ta_2O_5$, aussi n'est-il attaqué que par les réactifs qui attaquent l'oxyde ou peuvent le traverser. Tels sont le fluor, l'hydrogène fluoré, l'acide fluorhydrique et les alcalis fondus.

Le niobium est l'un des principaux constituants des alliages résistant à la chaleur et à la corrosion. Sont particulièrement importants les alliages de niobium résistants à chaud qui trouvent des applications dans la construction des turbines à gaz, des moteurs à réaction et des missiles. Le niobium entre aussi dans la composition de

certains aciers inoxydables; pour une teneur en niobium de 1 à 4 % ces aciers ont une bonne résistance à chaud et sont utilisés dans la fabrication des chaudières haute pression. L'acier additionné de niobium est un excellent matériau pour la soudure de constructions en acier, car la soudure obtenue est extrêmement solide.

Les principaux domaines d'application du tantale sont l'électronique et la construction mécanique. En électronique le tantale est utilisé pour la fabrication de condensateurs électrolytiques, d'anodes et de grilles des lampes radio de grande puissance. Dans la construction d'équipements chimiques, il est utilisé dans la fabrication d'acides. Les creusets en tantale servent à la fusion de métaux, des métaux rares par exemple. On en fait des enroulements pour les fours à résistance devant fonctionner à haute température. Comme le tantale n'interagit pas avec les tissus vivants de l'organisme humain, on en fait des pièces de fixation des os fracturés pour la chirurgie.

Dans nombre de ses applications le tantale trouve dans ses alliages avec le niobium des concurrents sérieux, surtout que le niobium coûte moins cher que le tantale.

Les carbures de niobium et de tantale se caractérisent par des duretés exceptionnellement hautes, ce qui détermine leur utilisation pour la fabrication d'outils de coupe.

## Sous-groupe du chrome

Le sous-groupe du chrome comprend les métaux du sous-groupe latéral du groupe VI : *chrome*, *molybdène* et *tungstène*.

La couche électronique externe des atomes de ces éléments contient un ou deux électrons, ce qui détermine leurs propriétés métalliques et les différencie des éléments du sous-groupe principal. Comme leur degré d'oxydation maximum est égal à +6, cela implique qu'à l'établissement des liaisons chimiques participe, en plus des électrons périphériques, le nombre manquant d'électrons provenant de la couche sous-jacente incomplète.

Pour le chrome et ses analogues ce sont les composés où ces éléments figurent avec leur plus haut degré d'oxydation qui sont les plus caractéristiques; ces composés présentent des similitudes avec les composés du soufre.

**228. Le chrome.** L'écorce terrestre contient 0,02% (en masse) de chrome. Il existe à l'état naturel surtout sous forme de *chromite* $FeO \cdot Cr_2O_3$ dont on trouve de riches gisements dans l'Oural et au Kazakhstan.

En réduisant le chromite par le charbon, on obtient du *ferrochrome*, un alliage de fer et de chrome qui peut être directement utilisé en sidérurgie pour la fabrication d'aciers au chrome. Pour préparer du

chrome pur on commence par préparer de l'oxyde de chrome (III) que l'on réduit ensuite par aluminothermie.

Le chrome est un métal brillant, dur et fondant à 1890 °C; sa densité est 7.19 g/cm³. A la température ordinaire il résiste bien à l'action de l'eau et de l'air. Les acides sulfurique et chlorhydrique dilués le dissolvent en dégageant de l'hydrogène. Le chrome est insoluble à froid dans l'acide nitrique concentré et se passive sous son action.

Le chrome métallique sert au chromage et comme un des principaux composants des aciers alliés. L'adjonction de chrome aux aciers améliore leur résistance à la corrosion par l'eau à la température ordinaire et par les gaz à température élevée. D'autre part, les aciers au chrome ont une plus grande dureté. C'est un des constituants des aciers inoxydables résistant aux acides et à la chaleur.

On connaît trois oxydes de chrome: l'*oxyde de chrome* (II) CrO ayant une réaction basique, l'*oxyde de chrome* (III) $Cr_2O_3$ qui a des propriétés amphotères et l'*oxyde de chrome* (VI) ou *anhydride chromique* $CrO_3$ qui est un oxyde acide. A ces trois oxydes correspondent trois séries de composés de chrome.

*Composés de chrome* (II). Lorsque l'on dissout le chrome dans l'acide chlorhydrique on obtient une solution de couleur bleu pâle, contenant le *chlorure de chrome* (II) $CrCl_2$. Si on ajoute à cette solution une solution d'alcali, il se forme un précipité jaune qui est l'*hydroxyde de chrome* (II) $Cr(OH)_2$. Les composés de chrome (II) sont instables et sont rapidement oxydés par l'oxygène de l'air et transformés en composés de chrome (III).

*Composés de chrome* (III). L'*oxyde de chrome* (III) $Cr_2O_3$ est une substance de couleur verte, à haut point de fusion; en technique il porte le nom de *vert émeraude* et sert à la fabrication de peintures à la colle et à l'huile. Le produit obtenu en fondant ensemble $Cr_2O_3$ et des silicates a une coloration verte, aussi utilise-t-on les additions de $Cr_2O_3$ pour colorer le verre et la porcelaine. $Cr_2O_3$ entre aussi dans la composition des poudres de polissage.

L'*hydroxyde de chrome* (III) $Cr(OH)_3$ forme un précipité bleuâtre lorsqu'on fait agir des alcalis sur les sels de chrome (III):

$$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3 \downarrow$$

Tout comme les hydroxydes d'aluminium et de zinc, c'est un hydroxyde amphotère qui en se dissolvant dans les acides donne des sels de chrome (III) et en se dissolvant dans les alcalis forme des solutions de *chromites* de couleur vert émeraude, par exemple

$$Cr(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Cr(OH)_6]$$

soit

$$Cr(OH)_3 + 3OH^- = [Cr(OH)_6]^{3-}$$

Les chromites préparés par fusion d'un mélange de $Cr_2O_3$ et d'autres oxydes, notamment de métaux bivalents, ont une composition

répondant à la formule $M(CrO_2)_2$; ces chromites sont les sels de l'*acide métachromeux* $HCrO_2$. Le chromite naturel $Fe(CrO_2)_2$ en est un.

De tous les sels de chrome (III) le plus connu est le sel double de chrome et de potassium — l'*alun de chrome et de potassium* $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, qui se présente sous forme de cristaux bleu violacé. Cet alun est utilisé pour le tannage du cuir et dans l'industrie textile pour le mordançage des tissus.

Les sels de chrome (III) présentent de nombreuses analogies avec les sels d'aluminium. Ils s'hydrolysent fortement en solution aqueuse et se transforment en sels basiques. Tout comme l'aluminium, le chrome (III) ne donne pas de sels avec les acides faibles.

Généralement les solutions des sels de chrome (III) ont une coloration bleu violacé qui vire au vert lorsqu'on chauffe la solution, mais ces solutions retrouvent leur couleur initiale au refroidissement. Cette variation de coloration s'explique par la formation d'hydrates isomères de sels qui sont des composés complexes dans lesquels une partie ou la totalité des molécules d'eau sont liées par coordinence à l'intérieur de la sphère interne du complexe. Certains de ces hydrates ont pu être isolés à l'état solide. Par exemple, l'hydrate cristallin de chlorure de chrome (III) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ existe sous trois formes isomères: cristaux de couleurs bleu violacé, vert foncé et vert pâle, ayant tous la même composition. La structure de ces différents isomères peut être établie par étude du comportement des solutions fraîchement préparées vis-à-vis du nitrate d'argent. Par interaction du nitrate d'argent avec une solution de l'hydrate bleu violacé, tout le chlore précipite; avec une solution de l'hydrate vert foncé, les 2/3 du chlore passent dans le précipité et avec une solution de l'hydrate vert pâle ne précipite que le 1/3 du chlore. En se fondant sur ce résultat, ainsi que sur le fait que la coordinence du chrome est égale à six, on peut exprimer la structure de ces différents hydrates cristallins par les formules suivantes:

| $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ | $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ | $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ |
|---|---|---|
| bleu violacé | vert foncé | vert pâle |

Il s'ensuit que l'isomérie des hydrates de chlorure de chrome (III) est déterminée par une répartition différente des mêmes groupements ($H_2O$ et $Cl^-$) entre les sphères de coordination interne et externe; c'est un exemple de l'isomérie d'hydratation (cf. § 205).

*Composés de chrome* (VI). Les composés les plus importants de chrome (VI) sont: le *trioxyde de chrome* ou *anhydride chromique* $CrO_3$ et les acides dérivant de cet oxyde — l'*acide chromique* $H_2CrO_4$ et l'acide *bichromique* $H_2Cr_2O_7$. Ces acides n'existent qu'en solution aqueuse; si on essaie de les isoler ils se décomposent en anhydride chromique et eau. Les sels de ces acides sont cependant assez stables. Les sels de l'acide chromique sont les *chromates* et les sels de l'acide bichromique sont les *bichromates* ou *dichromates*.

La grande majorité des chromates ont une couleur jaune et certains servent à la préparation de peintures. Tel est le *chromate de plomb* $PbCrO_4$ qui est insoluble dans l'eau et qui sous le nom de *jaune de chrome* est utilisé pour la préparation de la peinture à l'huile jaune.

Lorsqu'on acidifie une solution d'un chromate, $K_2CrO_4$ par exemple, sa couleur jaune vire à l'orange ; cela tient à ce que les ions $CrO_4^{2-}$ se transforment alors en ions $Cr_2O_7^{2-}$. De cette solution on peut extraire le sel de l'acide bichromique, le bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ par exemple, qui se présente sous forme de cristaux de couleur rouge-orange. La réaction de transformation du chromate en bichromate est décrite par l'équation

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Comme la réaction est réversible, on en infère que lorsqu'on dissout un bichromate dans l'eau, il y apparaît toujours une très petite quantité d'ions $H^+$ et $CrO_4^{2-}$ ; par suite ces solutions ont une réaction acide. Si on ajoute un alcali à une solution de bichromate, les ions hydroxyles se combinant aux ions hydrogène, l'équilibre se déplace constamment vers la gauche et le bichromate se transforme donc en chromate. Par conséquent, en présence d'un excès d'ions $OH^-$, la solution ne contient pratiquement que des ions $CrO_4^{2-}$ (chromate) et en présence d'un excès d'ions $H^+$, elle ne renferme que des ions $Cr_2O_7^{2-}$ (bichromate).

On prépare les chromates des métaux alcalins par oxydation des composés de chrome (III) en présence de l'alcali. Par exemple, en faisant agir le brome sur une solution de chromite de potassium, on obtient du chromate de potassium conformément à l'équation :

$$2K_3[Cr(OH)_6] + 3Br_2 + 4KOH = 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$$

On peut suivre les progrès de l'oxydation en observant que la coloration vert émeraude de la solution initiale vire à la coloration jaune vif de la solution de chromate.

On prépare aussi les chromates en fondant ensemble $Cr_2O_3$ avec un alcali en présence d'un oxydant, le chlorate de potassium par exemple :

$$Cr_2O_3 + 4KOH + KClO_3 = 2K_2CrO_4 + KCl + 2H_2O$$

Les chromates et les bichromates sont des oxydants énergiques ; aussi les utilise-t-on souvent pour assurer l'oxydation des substances les plus diverses. L'oxydation s'effectue en solution acide et s'accompagne généralement d'un brusque changement de sa coloration (les bichromates sont de couleur orange, et les sels de chrome (III) ont une couleur verte ou vert violacé).

Nous venons d'indiquer que les composés de chrome (III) et de chrome (VI) existent sous des formes différentes dans les solutions acides et basiques ; en solution acide il existe les ions $Cr^{3+}$ ou $Cr_2O_7^{2-}$ et en solution basique on trouve les ions $[Cr(OH)_6]^{3-}$ ou $CrO_7^{2-}$. Par suite les transformations réciproques des composés de chrome (III) et de chrome (VI) évoluent différemment suivant que la solution est acide ou basique. En milieu acide on aboutit à l'équilibre

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

et en milieu alcalin à l'équilibre

$$[Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^-$$

Aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique, l'oxydation du chrome (III) entraîne une diminution du pH de la solution ; le processus inverse — la réduction du chrome (VI), donne lieu à une augmentation du pH. Conformément au principe de Le Chatelier, une augmentation de l'acidité du milieu doit s'accompagner d'un déplacement de l'équilibre allant dans le sens de la réduction du chrome (VI) et sa diminution doit donner lieu à une oxydation du chrome (III). Cela signifie que les propriétés oxydantes des composés de chrome (VI) se manifestent surtout en milieu acide et les propriétés réductrices des composés de chrome (III) en milieu basique. C'est justement pour cette raison que l'oxydation des chromites en chromates, dont il a été question plus haut, s'effectue en présence d'un alcali et que l'on met à profit les propriétés oxydantes des composés de chrome (VI) en milieu acide.

Donnons quelques exemples de réactions d'oxydoréduction réalisées à l'aide de bichromates.

1. En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution de bichromate acidifiée par $H_2SO_4$, on observe que la coloration orangée de la solution vire au vert et la solution se trouble par suite d'une précipitation du soufre :

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + K_2SO_4 + 7H_2O$$

2. En versant de l'acide chlorhydrique concentré dans une solution de bichromate de potassium, on provoque un dégagement de chlore et la solution passe au vert, couleur caractérisant la formation du chlorure de chrome (III) :

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 2KCl + 7H_2O$$

3. Si on fait passer un courant de bioxyde de soufre à travers une solution concentrée de bichromate de potassium renfermant une quantité suffisante d'acide sulfurique, il se forme des quantités équimoléculaires de sulfate de potassium et de sulfate de chrome (III) :

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Si on évapore cette solution, on provoque la formation de cristaux de l'alun $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ; c'est cette réaction que l'on met en œuvre dans l'industrie pour la fabrication de l'alun de chrome et de potassium.

Parmi les bichromates ce sont les bichromates de potassium $K_2Cr_2O_7$ et de sodium $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ qui forment des cristaux rouge orangé qui ont le plus d'importance. Ces deux sels sont utilisés comme des oxydants dans la fabrication de nombreux composés organiques, en tannerie, dans la fabrication des allumettes et dans le textile. On utilise souvent un mélange d'acide sulfurique concentré

et d'une solution aqueuse de bichromate de potassium ou de sodium (« mélange chromique ») pour réaliser des oxydations énergiques et pour nettoyer la vaisselle chimique.

*Tous les sels des acides chromiques sont toxiques.*

Le *trioxyde de chrome* ou *anhydride chromique* $CrO_3$ précipite sous forme des cristaux aciculaires de couleur rouge foncé, lorsqu'on fait agir de l'acide sulfurique concentré sur une solution saturée de bichromate de potassium ou de sodium :

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O$$

L'anhydride chromique est un des plus puissants oxydants. L'alcool éthylique s'enflamme à son contact. Lors de l'oxydation l'anhydride chromique se transforme en oxyde de chrome (III) $Cr_2O_3$.

L'anhydride chromique se dissout aisément dans l'eau en donnant des acides chromique et bichromique.

**229. Le molybdène.** Le principal composé naturel de molybdène est la *molybdénite* $MoS_2$ qui est un minéral ressemblant à tel point au graphite que pendant longtemps on le prenait pour du graphite. En 1778, Scheele montra qu'en faisant agir de l'acide nitrique sur la molybdénite on obtient un précipité blanc possédant les propriétés d'un acide. Scheele le dénomma acide molybdique et affirma que ce minéral était du sulfure d'un nouvel élément. Cinq ans plus tard cet élément fut préparé à l'état libre par calcination de l'acide molybdique avec du charbon de bois.

La teneur totale en molybdène de l'écorce terrestre est de 0,001 % (en masse). On trouve des gisements de minerais de molybdène en U.R.S.S., au Chili, au Mexique, en Norvège et au Maroc. Les minerais sulfurés de cuivre renferment aussi d'importantes réserves de molybdène.

L'extraction du molybdène métallique de la molybdénite s'effectue en transformant cette dernière par un grillage oxydant en $MoO_3$ que l'on réduit ensuite par l'hydrogène. Le molybdène ainsi préparé se présente sous forme de poudre.

On obtient le molybdène compact surtout par les procédés de la *métallurgie des poudres*, consistant en une compression de la poudre en une pièce de forme donnée et son frittage à chaud. Le plus souvent on fabrique des barreaux. La compression de la poudre s'effectue dans des moules en acier, sous une pression allant jusqu'à 300 MPa. Le frittage des barreaux est réalisé en atmosphère d'hydrogène en deux étapes successives. La première étape de préfrittage s'effectue à 1100-1200 °C et a pour objet d'accroître la solidité et la conductibilité électrique des barreaux. La deuxième étape est le frittage à haute température que l'on réalise en faisant passer à travers les barreaux un courant électrique suffisant pour les porter à 2200-2400 °C. On obtient ainsi du métal compact que l'on peut soumettre au forgeage et au tréfilage.

Lorsqu'il s'agit d'obtenir de grands blocs de molybdène on a recours à la *fusion à l'arc* permettant d'obtenir des blocs de 2000 kg. La fusion à l'arc se fait sous vide ; on fait jaillir l'arc entre la cathode constituée par un empilement de barreaux frittés de molybdène et une anode de cuivre (creuset de cuivre refroidi par l'eau). Le métal cathodique fond et coule dans le creuset où il se solidifie.

Pour préparer du molybdène de très haute pureté (ainsi que d'autres métaux réfractaires purs) on fait appel au procédé de fusion par zones, par bombardement électronique. L'échauffement du métal par un faisceau d'électrons résulte de la conversion en chaleur de la majeure partie de l'énergie cinétique des électrons tombant sur la surface du métal. L'installation correspondante comporte un puissant canon à électrons générant le flux électronique et une chambre de fusion. Comme la fusion doit s'effectuer dans un vide poussé, de nombreuses impuretés s'éliminent du métal par vaporisation (O, N, P, As, Fe, Cu, Ni, etc.). Un vide poussé est nécessaire pour éviter que les électrons n'entrent en collision avec les molécules de gaz (air par exemple), ce qui correspondrait à une perte d'énergie du faisceau électronique. Après fusion par zones, la pureté du molybdène atteint 99,9 %.

La métallurgie des poudres s'applique aussi bien à la fabrication de pièces compactes de matériaux autres que les métaux réfractaires, notamment les carbures mixtes, les ferrites, les cermets et les matériaux poreux.

Les carbures mixtes de grande dureté seront décrits au § 230 et les ferrites au § 242. Parmi les pièces en matériaux poreux citons les paliers et les filtres en métaux. On fabrique les paliers poreux par frittage des poudres de bronze et de graphite. Les pores de ces paliers s'imprègnent de lubrifiant, ce qui les rend aptes à fonctionner là où une lubrification continue est difficile à réaliser ou qu'elle doit être évitée afin de ne pas encrasser les produits par le lubrifiant (par exemple, dans l'industrie alimentaire ou textile). Les filtres métalliques sont fabriqués par frittage des poudres de cuivre, de nickel ou d'acier inoxydable. Ces filtres servent à la purification de différents liquides, tels que les huiles et les carburants liquides ; ils ont une longue durée d'exploitation, sont susceptibles d'être utilisés à des températures supérieures à la normale et leur porosité peut être adaptée aux besoins.

Les *cermets* sont des matériaux constitués par un mélange de métaux et de matériaux non métalliques tels que des oxydes réfractaires, des carbures, des borures, etc. Les métaux utilisés appartiennent surtout aux sous-groupes du chrome ou du fer. Les mélanges des poudres de ces constituants présentent après frittage un ensemble de propriétés généralement peu conciliables : les hauts points de fusion, la dureté et la résistance à la chaleur propres aux céramiques, la conductibilité électrique, la plasticité et les autres propriétés des métaux.

Le molybdène est un métal blanc argenté ayant une densité de 10,2 g/cm$^3$ et une température de fusion égale à 2620 °C. A la température normale il ne s'altère pas à l'air mais il s'oxyde au chauffage et se transforme en trioxyde $MoO_3$ de couleur blanche. Il n'est attaqué à froid ni par l'acide chlorhydrique ni par l'acide sulfurique dilué ; il se dissout dans l'acide nitrique et à chaud dans l'acide sulfurique concentré.

Près de 80 % de tout le molybdène produit sont consommés par la fabrication d'aciers spéciaux. C'est un des constituants d'un

grand nombre de sortes d'aciers inoxydables auxquels sa présence confère une meilleure résistance à chaud.

L'alliage de molybdène et de tantale est utilisé pour la fabrication de vaisselle pour les laboratoires chimiques à la place de la vaisselle en platine. Le molybdène pur sert à la fabrication de pièces pour les tubes électroniques et les lampes d'éclairage: anodes, grilles, cathodes, entrées de courant, supports du filament incandescent.

Dans ses composés le molybdène ne manifeste que des degrés d'oxydation positifs: six, cinq, quatre, trois et deux. Les composés les plus stables sont les composés de molybdène (VI) dont les plus importants sont les sels de l'*acide molybdique* $H_2MoO_4$ (les *molybdates*) qui peuvent avoir une composition compliquée.

Le *molybdate d'ammonium* $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ est utilisé en chimie analytique pour déceler qualitativement et quantitativement la présence de l'acide phosphorique avec lequel il forme un précipité jaune dont la composition répond à la formule $(NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3\cdot 6H_2O$. C'est le sel ammoniacal de l'acide complexe phosphomolybdique qui est un hétéropolyacide (voir § 204).

**230. Le tungstène.** Sa teneur dans l'écorce terrestre (0,007 % (en masse)) est inférieure à celle du chrome, mais supérieure à celle du molybdène. La plupart des composés naturels de tungstène sont des *tungstates*, sels de l'*acide tungstique* $H_2WO_4$. Le minerai le plus important, la *wolframite*, est un mélange de tungstates de fer et de manganèse. Le minéral *scheelite* $CaWO_4$ est également répandu dans la nature.

L'extraction du tungstène de la wolframite. Celle-ci est d'abord fondue à l'air avec de la soude, ce qui la transforme en tungstate de sodium $Na_2WO_4$; ce dernier est extrait du mélange par dissolution dans l'eau, car le fer et le manganèse sont à l'état de $Fe_2O_3$ et de $Mn_3O_4$ qui, eux, sont insolubles.

La solution aqueuse de $Na_2WO_4$ est traitée par l'acide chlorhydrique, ce qui provoque la précipitation de l'acide tungstique libre sous forme d'un précipité amorphe de couleur jaune:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4\downarrow + 2NaCl$$

On transforme par grillage oxydant l'acide tungstique en trioxyde de tungstène $WO_3$ que l'on réduit ensuite par l'hydrogène ou par le carbone (on utilise de la suie de haute pureté); le tungstène ainsi préparé est une poudre que l'on transforme en métal compact par frittage.

Le tungstène est un métal blanc de grande densité (19,3 g/cm$^3$). Sa température de fusion (3400 °C environ) est la plus haute parmi tous les métaux. Le tungstène se laisse souder et étirer en fils minces.

A l'air il ne s'oxyde qu'au rouge. Il résiste bien aux acides, à l'eau régale y compris; il se dissout dans un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique.

La majeure partie du tungstène produit est utilisée pour la fabrication d'aciers et d'alliages spéciaux. L'acier outil à coupe rapide renferme jusqu'à 20 % de tungstène; c'est d'ailleurs un alliage auto-

trempant qui conserve sa dureté jusqu'au rouge. C'est pour cela que les outils en aciers au tungstène restent efficaces aux grandes vitesses de coupe.

D'autres aciers au tungstène et au chrome-tungstène sont aussi largement utilisés; par exemple, l'acier à 1-6 % de W et à 2 % de Cr sert à la fabrication de scies, de fraises et d'étampes.

Comme métal le plus réfractaire le tungstène entre dans la composition d'une série d'alliages résistant à la chaleur. Les alliages du tungstène avec le cobalt et le chrome — les *stellites*, ont une très grande dureté, résistent à la chaleur et à l'usure. Les alliages du tungstène avec le cuivre et l'argent présentent une bonne conductibilité électrique et thermique et une grande résistance à l'usure et sont utilisés pour la fabrication d'interrupteurs à couteaux, pour disjoncteurs et électrodes pour le soudage par points.

Le tungstène pur est utilisé sous forme de fils, de rubans et de pièces diverses dans la fabrication des lampes d'éclairage, en radiotechnique et dans les équipements de radiologie. C'est le meilleur matériau connu pour les filaments incandescents: ils peuvent être portés jusqu'à 2500 °C, assurant ainsi une émission de lumière importante sans subir de pertes par évaporation notables. Les fils et les tiges en tungstène servent d'éléments chauffants dans les fours à résistance pour hautes températures (3000 °C).

Le carbure de tungstène WC a une très grande dureté (proche de celle du diamant), une grande résistance à l'usure et un point de fusion élevé. Aussi sert-il de base pour la fabrication d'alliages durs pour outils. Ces alliages contiennent 85 à 95 % de WC et 5 à 15 % de Co, le cobalt qui sert de liant confère à l'alliage une résistance mécanique satisfaisante. Certains alliages renferment, à côté du carbure de tungstène, des carbures de titane, de tantale et de niobium. Tous ces alliages sont fabriqués par les procédés de la métallurgie des poudres et sont pour l'essentiel utilisés comme outils de coupe et de forage.

Les composés de tungstène ressemblent beaucoup aux composés de molybdène. Les plus importants sont l'acide tungstique $H_2WO_4$ et ses sels.

## Sous-groupe du manganèse

Ce sous-groupe comporte les éléments du sous-groupe latéral du groupe VII: *manganèse*, *technétium* et *rhénium*. Ils se trouvent à peu près dans le même rapport avec les éléments du sous-groupe principal du groupe VII (les halogènes) que les éléments du sous-groupe latéral et du sous-groupe principal du groupe VI. Comme les atomes de manganèse et de ses analogues ne comportent dans leur couche électronique périphérique que deux électrons, ils ne sont pas susceptibles de s'associer des électrons supplémentaires et ne forment pas

de composés avec l'hydrogène (à la différence des halogènes). Cependant les composés oxygénés supérieurs de ces éléments présentent quelque ressemblance avec les composés similaires des halogènes du fait que dans tous les composés des éléments du groupe VII les liaisons font intervenir jusqu'à sept électrons. Leur degré d'oxydation maximum est donc égal à +7.

C'est le manganèse qui est l'élément le plus important du sous-groupe. Le rhénium, découvert en 1925, est un élément rare qui trouve des applications du fait de propriétés utiles. Le technétium n'existe pas dans l'écorce terrestre ; il n'a été produit qu'en 1937 en soumettant les noyaux du molybdène à une irradiation par des noyaux de l'isotope lourd de l'hydrogène — les deutérons (cf. § 36). Le technétium a été le premier élément artificiel préparé par un procédé « technique », d'où son nom.

231. **Le manganèse.** C'est un élément assez répandu puisque sa teneur dans l'écorce terrestre atteint 0,1 % (en masse). Parmi ses composés naturels, le plus répandu est la *pyrolusite* qui est du bioxyde de manganèse $MnO_2$. De grande importance sont aussi les minéraux *haussmannite* $Mn_3O_4$ et *braunite* $MnSiO_3$.

L'U.R.S.S. dispose d'importantes réserves de manganèse. On prépare le manganèse soit par électrolyse d'une solution de $MnSO_4$, soit en réduisant au four électrique ses oxydes par le silicium. Ce dernier procédé est moins coûteux mais fournit un métal moins pur. La mise en œuvre du procédé électrolytique exige que le minerai soit d'abord réduit à l'état de composés où le manganèse a un degré d'oxydation égal à +2 ; ces composés sont alors dissous dans un mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium. C'est cette solution que l'on soumet à l'électrolyse. Les dépôts de métal recueillis sur les cathodes sont refondus et coulés en lingots.

Le manganèse est un métal blanc argenté, dur et fragile. Sa densité est 7,44 g/cm$^3$ et sa température de fusion 1245 °C. On connaît quatre variétés cristallines de manganèse, dont chacune n'est stable que dans un certain intervalle de température. Au-dessous de 707 °C est stable le manganèse $\alpha$ qui a une structure compliquée, sa maille élémentaire contenant 58 atomes. C'est cette structure compliquée qui détermine la fragilité du manganèse.

Dans la série des potentiels d'électrode le manganèse est placé entre l'aluminium et le zinc : le potentiel d'électrode standard du système $Mn^{2+}/Mn$ est égal à —1,179 V. Exposé à l'air, le manganèse se recouvre d'une mince couche d'oxyde qui le protège contre une oxydation plus poussée même au chauffage. Le manganèse finement broyé s'oxyde facilement. A la température ordinaire l'eau l'attaque très lentement et plus rapidement à chaud. Il se dissout à froid dans les acides chlorhydrique et nitrique dilués, et à chaud dans l'acide sulfurique concentré (à froid il est pratiquement insoluble dans

$H_2SO_4$) ; la dissolution dans ces acides fait apparaître les cations $Mn^{2+}$.

Le manganèse est surtout utilisé pour la fabrication d'aciers alliés. L'acier au manganèse contenant jusqu'à 15 % de Mn présente une grande dureté et une grande résistance mécanique ; cet acier sert à la fabrication des concasseurs, des broyeurs à boulets, des rails de chemin de fer. Le manganèse est aussi un des constituants des alliages de magnésium, car il accroît leur résistance à la corrosion. L'alliage de cuivre, de manganèse et de nickel — la manganine (cf. § 200) possède un petit coefficient thermique de résistivité électrique. Le manganèse figure comme élément d'addition dans de nombreux alliages d'aluminium.

Le manganèse forme quatre oxydes simples (MnO, $Mn_2O_3$, $MnO_2$, $Mn_2O_7$) et un oxyde mixte $Mn_3O_4$($MnO \cdot Mn_2O_3$). Les deux premiers oxydes ont des propriétés basiques, le bioxyde de manganèse $MnO_2$ est amphotère, tandis que l'oxyde supérieur $Mn_2O_7$ est l'anhydride de l'*acide permanganique* $HMnO_4$. On connaît aussi des dérivés de manganèse (VI) mais l'oxyde $MnO_3$ n'a pas été isolé.

D'importance pratique sont les composés de manganèse (II), le bioxyde de manganèse et les sels de l'acide permanganique (les permanganates) où le manganèse a un degré d'oxydation égal à +7.

*Composés de manganèse* (II). On prépare les sels de Mn(II) par dissolution du manganèse dans des acides dilués ou par action des acides sur ses composés naturels. Ainsi lorsqu'on prépare le chlore par réaction entre l'acide chlorhydrique et le bioxyde de manganèse, on peut faire cristalliser de la solution obtenue du *chlorure de manganèse* (II) $MnCl_2$ sous forme de cristaux roses. A l'état solide les sels de manganèse (II) sont roses, tandis que leurs solutions sont presque incolores.

En faisant agir les alcalis sur les solutions des sels de manganèse (II) on provoque la formation d'un précipité blanc d'*hydroxyde de manganèse* (II) $Mn(OH)_2$. Ce précipité se dissout facilement dans les acides et brunit à l'air en se transformant en hydroxyde de manganèse (IV) $Mn(OH)_4$ de couleur brune.

L'*oxyde de manganèse* (II) MnO s'obtient sous forme d'une poudre verte par réduction des oxydes de manganèse par l'hydrogène.

*Composés de manganèse* (IV). Le composé de manganèse le plus stable est le *bioxyde de manganèse* $MnO_2$, de couleur brun foncé. Le bioxyde se forme aussi bien par oxydation des composés inférieurs que par réduction des composés supérieurs de manganèse. $MnO_2$ est un oxyde amphotère dont les propriétés tant acides que basiques sont peu marquées.

En milieu acide le bioxyde de manganèse est un oxydant moyennement énergique. On met à profit son pouvoir oxydant pour préparer le chlore à partir de l'acide chlorhydrique, ainsi que dans les piles sèches. Les sels de manganèse, tels que $MnCl_4$ ou $Mn(SO_4)_2$ sont très peu stables.

*Composés de manganèse* (VI) et (VII). Lorsqu'on soumet à la fusion un mélange de bioxyde de manganèse, de carbonate et de nitrate de potassium, on obtient après refroidissement une masse verte qui se dissout dans l'eau en donnant une solution d'une belle couleur verte. A partir d'une telle solution on peut faire cristalliser des cristaux vert foncé de *manganate de potassium* $K_2MnO_4$ ; c'est le sel de l'*acide manganique* $H_2MnO_4$ qui est instable même en solution.

La réaction de formation du manganate de potassium peut être décrite par l'équation

$$\overset{+IV}{MnO_2} + K_2CO_3 + \overset{+V}{KNO_3} = \overset{+VI}{K_2MnO_4} + \overset{+III}{KNO_2} + CO_2\uparrow$$

Si on laisse séjourner à l'air une solution aqueuse de manganate, on constate que sa coloration se modifie et passe du vert au rouge framboise et qu'il s'y forme un dépôt brun. Ces modifications résultent de la transformation spontanée des manganates en *permanganates* (sels de l'acide permanganique $HMnO_4$) avec précipitation de bioxyde de manganèse. Cette réaction s'exprime par l'équation

$$\underset{\text{manganate de potassium}}{3K_2MnO_4} + 2H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{permanganate de potassium}}{2KMnO_4} + MnO_2\downarrow + 4KOH$$

ou sous forme iono-moléculaire :

$$3MnO_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons 2MnO_4^- + MnO_2 + 4OH^-$$

Un ion $MnO_4^{2-}$ oxyde ici deux autres ions de la même espèce en les transformant en ions $MnO_4^-$ et se réduit lui-même en formant $MnO_2$.

Cette transformation du manganate en permanganate est réversible. En présence d'un excès d'ions hydroxyles une solution verte de manganate peut subsister pendant longtemps sans subir d'altération. Mais si on y ajoute un acide neutralisant les ions $OH^-$, la coloration verte vire presque instantanément au rouge.

Sous l'action d'oxydants énergiques (le chlore par exemple) sur les solutions de manganates ces derniers se transforment en permanganates :

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$$

Le *permanganate de potassium* $KMnO_4$ est le sel de l'acide permanganique qui trouve le plus d'applications. Il cristallise en donnant des prismes de couleur violette très foncée, modérément solubles dans l'eau. Les solutions de $KMnO_4$ ont une coloration rouge ou violette pour les grandes concentrations ; la couleur violette est caractéristique des ions $MnO_4^-$. Comme tous les autres composés de manganèse (VII) le permanganate de potassium est un oxydant énergique. Il oxyde facilement de nombreuses substances organiques, transforme les sels de fer (II) en sels de fer (III), l'acide sulfureux en acide sulfurique, dégage le chlore de l'acide chlorhydrique, etc.

Lorsqu'il participe aux réactions d'oxydoréduction $KMnO_4$ (c.-à-d. l'ion $MnO_4^-$) peut être réduit à des degrés différents. Le produit de la réduction peut être, selon le pH du milieu, soit l'ion $Mn^{2+}$

(en milieu acide), soit $MnO_2$ (en milieu neutre ou faiblement basique), ou encore l'ion $MnO_4^{2-}$ (en milieu fortement basique).

Nous illustrerons ces trois possibilités par les réactions entre $KMnO_4$ et des sulfites solubles. Prenons une solution violette de $KMnO_4$ contenant de l'acide sulfurique et ajoutons du sulfite de potassium $K_2SO_3$; la solution se décolore presque complètement car le sel de manganèse (II) qui se forme a une couleur rose pâle. L'équation de la réaction est:

$$2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$$

qui s'écrit aussi

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

Si le sulfite de potassium est introduit dans une solution neutre de permanganate de potassium, celle-ci est non seulement décolorée, mais on voit y apparaître encore un précipité brun de bioxyde de manganèse; la solution acquiert une réaction basique:

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 2KOH$$

l'équation iono-moléculaire correspondante est

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

Lorsque la concentration d'alcali est grande et la quantité de réducteur est petite, il se forme des ions manganates selon l'équation

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

Le permanganate de potassium est largement utilisé comme oxydant en laboratoire et dans l'industrie. C'est aussi un très bon désinfectant.

Si on chauffe du permanganate de potassium sec il se décompose dès 200 °C suivant l'équation

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

Cette réaction peut être utilisée au laboratoire pour produire de petites quantités d'oxygène.

L'acide permanganique $HMnO_4$ dont dérivent les permanganates n'a pas été isolé à l'état anhydre et n'existe qu'en solution dont la concentration ne peut être supérieure à 20 %. C'est un acide très fort qui est complètement dissocié en ions en solution aqueuse; son degré de dissociation apparent dans une solution 0,1 N atteint 93 %.

L'*oxyde de manganèse* (VII) ou *anhydride permanganique* $Mn_2O_7$ peut être préparé par réaction entre le permanganate de potassium et l'acide sulfurique concentré:

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 = Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

L'anhydride manganique est un liquide huileux de couleur brun verdâtre; il est très instable et se décompose avec explosion en bioxy-

de de manganèse et en oxygène lorsqu'on le chauffe ou lorsqu'on le met en contact avec des substances combustibles.

**232. Le rhénium.** On ne connaît pas de minéraux de rhénium ; les minerais de molybdène et certains métaux rares en contiennent de très petites quantités. Sa teneur totale dans l'écorce terrestre n'est que de 0,0000001 % (en masse).

Le rhénium ne fut découvert qu'en 1925, bien que son existence eût été prévue par Mendéléev dès 1869, qui le désignait sous le nom de *dvimanganèse*.

A l'état libre c'est un métal de couleur gris clair. Sa densité est 21,0 g/cm$^3$ et sa température de fusion 3190 °C. Il est insoluble dans les acides chlorhydrique et fluorhydrique mais se dissout dans l'acide nitrique et à chaud dans l'acide sulfurique concentré en se transformant en acide perrhénique $HReO_4$.

Le rhénium et ses alliages avec le tungstène et le molybdène sont utilisés dans la fabrication de lampes d'éclairage et de tubes à vide électroniques, car ils ont une longue durée d'exploitation et sont plus solides que le tungstène. Les alliages de rhénium et de tungstène servent à la fabrication de couples thermoélectriques utilisables jusqu'à 2500 °C. Les alliages résistant à la chaleur et les alliages réfractaires du rhénium avec le tungstène, le molybdène, le tantale sont utilisés pour la fabrication de pièces particulièrement importantes. Le rhénium et ses composés sont catalyseurs de l'oxydation de l'ammoniac, du méthane et de l'hydrogénation de l'éthylène.

Le rhénium forme plusieurs oxydes dont le plus stable est l'*oxyde de rhénium* (VII) ou *anhydride perrhénique* $Re_2O_7$ (plaquettes de couleur jaune sale). Par interaction avec l'eau il donne une solution incolore de l'*acide perrhénique* dont les sels sont les *perrhénates*. A la différence de l'acide permanganique et de ses sels, l'acide perrhénique et les perrhénates ne présentent pas de caractéristiques oxydantes.

CHAPITRE XXII

# HUITIÈME GROUPE DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

## Les gaz rares

**233. Propriétés générales des gaz rares.** Le sous-groupe principal du groupe VIII de la classification périodique comprend les gaz rares : *hélium*, *néon*, *argon*, *krypton*, *xénon* et *radon*. Tous ces éléments sont chimiquement très peu actifs, ce qui leur a valu la dénomination de *gaz rares* ou *inertes*. Ce n'est qu'à grand-peine qu'ils forment des composés avec d'autres éléments ou d'autres substances. On ne connaît pas de composés chimiques d'hélium, de néon et d'argon. Les atomes des gaz rares ne s'unissent pas en molécules, ce qui revient à dire que leurs molécules sont monoatomiques.

*Tableau 41*

**Propriétés et teneurs dans l'air des gaz rares**

| | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rayon de l'atome; nm | 0,122 | 0,160 | 0,192 | 0,198 | 0,218 | ... |
| Energie d'ionisation $E \rightarrow E^+$, eV | 24,59 | 21,56 | 15,76 | 14,00 | 12,13 | 10,75 |
| Densité dans les conditions normales, g/l | 0,18 | 1,90 | 1,78 | 3,71 | 5,85 | 9,73 |
| Température de liquéfaction sous pression atmosphérique normale, °C | —268,9 | —246,0 | —185,9 | —153,2 | —108,1 | —61,9 |
| Température de solidification, °C | —271,4 * | —248,6 | —189,3 | —157,4 | —111,85 | —71 |
| Teneur dans l'air, % (vol.) | 0,0005 | 0,0016 | 0,93 | $\sim 10^{-4}$ | $\sim 10^{-5}$ | $\sim 10^{-12}$ |

* Sous une pression de 3,0 MPa.

Chaque période de la classification s'achève sur un gaz rare. A part l'hélium, la couche externe de leurs atomes comporte huit électrons qui forment un système électronique stable. L'enveloppe électronique de l'hélium constituée de deux électrons est tout aussi stable. Par suite les atomes des gaz rares ont de grandes énergies d'ionisation et généralement des valeurs négatives de l'énergie d'affinité électronique.

On a rassemblé dans le tableau 41 certaines caractéristiques des gaz rares, avec l'indication de leurs teneurs respectives dans l'air. On peut constater que les températures de liquéfaction et de solidification des gaz rares sont d'autant plus basses que leurs numéros ou leurs masses atomiques sont petits; c'est l'hélium qui possède la plus basse température de liquéfaction et celle du radon est la plus élevée.

Jusqu'à la fin du XIX$^{ième}$ siècle il était admis que l'air n'était constitué que par l'oxygène et l'azote. En 1894, le physicien anglais J. Rayleigh établit que la densité de l'azote extrait de l'air (1,2572 g/l) est un peu plus grande que celle de l'azote préparé par décomposition de ses composés (1,2505 g/l). Le chimiste W. Ramsay suggéra que cette différence de densité serait due à la présence d'une impureté lourde dans l'azote atmosphérique. Par des expériences de fixation de l'azote par du magnésium porté à incandescence (Ramsay) ou en provoquant sa combinaison avec l'oxygène sous l'action de décharges électriques (Rayleigh), chacun de ces savants réussit à extraire de l'azote atmosphérique de petites quantités d'un gaz chimiquement inerte. Ce fut la découverte d'un nouvel élément qui fut dénommé argon. A la suite de l'argon furent successivement isolés l'hélium, le néon, le krypton et le xénon dont les teneurs dans l'air sont infimes. Le dernier élément du sous-groupe, le radon, a été découvert lors d'études de la radioactivité.

Il est opportun de rappeler ici que l'existence des gaz rares avait été prévue dès 1883 par N. A. Morozov (1854-1946) qui avait été incarcéré dans la forteresse de Schlüsselburg pour ses activités révolutionnaires. N. A. Morozov détermina correctement la place que viendraient occuper ces éléments dans la classification périodique, développa des conceptions originales sur la structure complexe des atomes, sur les possibilités de synthèse des éléments et sur celles de l'utilisation de l'énergie interne des atomes. Il ne fut libéré qu'en 1905 et ses conceptions ne furent connues qu'en 1907 après édition de son livre « Systèmes périodiques de la structure de la matière » qu'il avait écrit en prison. En 1926 N. A. Morozov reçut le titre de membre honoraire de l'Académie des sciences de l'U.R.S.S.

Pendant longtemps on resta persuadé que les atomes des gaz rares étaient essentiellement incapables d'établir des liaisons chimiques avec des atomes d'autres éléments. On ne connaissait alors que quelques composés instables des gaz rares, comme par exemple les hydrates $Ar \cdot 6H_2O$, $Kr \cdot 6H_2O$, $Xe \cdot 6H_2O$ qui se formaient en faisant agir les gaz rares comprimés sur de l'eau surrefroidie en voie de cristallisation. Ces hydrates étaient du type des *clathrates* (cf. § 72); autrement dit leur formation n'impliquait pas l'établissement de liaisons de valence. La formation de clathrates est stimulée par l'existence de nombreuses cavités dans la structure cristalline de la glace (cf. § 70).

Au cours de ces dernières décennies on a cependant montré que le krypton, le xénon et le radon sont capables de se combiner à d'autres éléments, notamment au fluor. Par interaction directe des gaz rares avec le fluor (à chaud ou en présence de décharges électriques) on a préparé les fluorures $KrF_2$, $XeF_2$, $KrF_4$, $XeF_4$ et $RnF_4$. Tous ces composés sont des corps cristallins, stables dans les conditions ordinaires. On a également préparé des dérivés du xénon où il présente un degré d'oxydation égal à +6 : l'hexafluorure $XeF_6$, le trioxyde $XeO_3$, l'hydroxyde $Xe(OH)_6$. Ces deux derniers composés manifestent des propriétés d'acides, puisqu'ils donnent avec les bases des sels de l'*acide xénonique*, par exemple :

$$XeO_3 + Ba(OH)_2 = BaXeO_4 + H_2O.$$

Les dérivés du xénon (VI) sont des oxydants énergiques. Cependant lorsqu'on les soumet à l'action d'oxydants encore plus énergiques, on arrive à obtenir des composés où le degré d'oxydation du xénon est égal à +8. Tels sont l'octafluorure $XeF_8$, le tétraoxyde $XeO_4$ et l'oxyhexafluorure $XeOF_6$.

Le fait que le krypton, le xénon et le radon ont une activité chimique plus grande que les premiers éléments du sous-groupe, s'explique par de plus faibles potentiels d'ionisation de leurs atomes (voir tableau 41). Les potentiels d'ionisation des atomes de ces trois éléments sont peu différents de ceux des atomes d'autres éléments (le potentiel d'ionisation de l'atome d'azote est égal à 14,53 V, et celui de l'atome de chlore à 12,97 V).

Ce sont l'argon, le néon et l'hélium qui trouvent le plus d'applications.

**234. L'hélium.** L'histoire de la découverte de l'hélium peut servir d'illustration à la puissance de la science. L'hélium fut découvert en 1868 par deux astronomes, le Français J. Janssen et l'Anglais N. Lockyer qui étudiaient le spectre solaire. Ils décelèrent dans les spectres une raie jaune, très intense, qui ne figurait dans aucun spectre des éléments connus à l'époque. Cette raie fut attribuée à un élément encore inconnu sur Terre, mais existant sur le Soleil ; c'est de là que vient son nom (du grec *hêlios* — soleil). Près de 30 ans plus tard W. Ramsay, en chauffant la clévéite, obtint un gaz dont le spectre s'avéra être identique à celui de l'hélium. C'est ainsi que l'hélium fut d'abord découvert sur le Soleil et plus tard sur la Terre.

Après l'hydrogène, l'hélium est le plus léger de tous les gaz ; il est près de 7 fois plus léger que l'air.

Pendant longtemps l'hélium fut le seul gaz que l'on n'arrivât pas à liquéfier. Ce n'est qu'en 1908 que l'on réussit à préparer de l'hélium liquide dont la température d'ébullition est —268,9 °C. Par évaporation de l'hélium liquide on a atteint une température de quelques dixièmes de degré Kelvin. En 1926, l'hélium a été soli-

difié; à l'état solide c'est une substance transparente qui fond à —271,4 °C sous une pression de 3,0 MPa.

Sur Terre l'hélium existe pas seulement dans l'atmosphère. En certains endroits, des quantités notables d'hélium s'échappent, mélangées à d'autres gaz, des profondeurs de la Terre. Il existe des eaux minérales qui dégagent de l'hélium.

Bien que sa teneur dans l'atmosphère terrestre soit faible, à l'échelle de l'Univers, il vient aussitôt après l'hydrogène pour l'abondance. L'analyse spectrale démontre l'existence de l'hélium dans toutes les étoiles. Son accumulation dans l'Univers résulte de la réaction thermonucléaire de transmutation de l'hydrogène en hélium (cf. § 115).

On extrait l'hélium de certains gaz naturels où sa présence est le résultat de la désintégration d'éléments radioactifs. On l'utilise en énergétique atomique où on met à profit son inertie chimique et son faible pouvoir de capture des neutrons. L'hélium est largement utilisé dans les laboratoires de physique comme agent réfrigérant et en physique des basses températures. C'est la substance active des thermomètres à gaz travaillant dans la gamme de 1 à 80 K. L'isotope $^3$He est la seule substance connue convenant à la mesure de températures inférieures à 1 K.

**235. Le néon et l'argon.** Ces gaz, tout comme le krypton et le xénon, sont extraits de l'air, par séparation à très basse température; comme l'air renferme des quantités appréciables d'argon, on en produit notablement plus que des autres gaz rares. Le néon et l'argon trouvent de nombreuses applications pour le remplissage des lampes d'éclairage et des tubes à décharges. Le néon a une luminescence rouge et l'argon produit une luminescence bleue. Etant produit en quantités importantes, l'argon est utilisé dans les processus métallurgiques et chimiques qui doivent s'effectuer en atmosphère inerte, par exemple pour le soudage à l'arc des alliages d'aluminium et des alliages aluminium-magnésium.

## Sous-groupe latéral du huitième groupe

Le sous-groupe latéral du groupe VIII de la classification périodique englobe trois triades d'éléments *d*. La première triade est constituée par les éléments *fer*, *cobalt* et *nickel*, la deuxième par le *ruthénium*, le *rhodium* et le *palladium* et la troisième par les éléments *osmium*, *iridium* et *platine*.

La majorité de ces éléments renferment deux électrons dans la couche périphérique de leurs atomes. Ce sont des éléments métalliques. En dehors des électrons périphériques, les électrons de la couche incomplète sous-jacente prennent également part à l'établissement des liaisons chimiques. Les degrés d'oxydation caractéristiques de

ces éléments sont 2, 3, 4. Les degrés d'oxydation plus grands se manifestent moins souvent.

La comparaison des propriétés chimiques et physiques de ces divers éléments montre que le fer, le cobalt et le nickel appartenant à la première période longue, présentent entre eux de grandes similitudes et se distinguent fortement des éléments des deux autres triades. Aussi les met-on à part dans la *famille du fer*. Les six autres éléments du groupe VIII sont englobés sous le nom de métaux du *sous-groupe du platine*.

### La famille du fer

Quelques propriétés des éléments de la famille du fer sont répertoriées dans le tableau 42.

*Tableau 42*

**Quelques propriétés du fer, du cobalt et du nickel**

| | Fe | Co | Ni |
|---|---|---|---|
| Rayon de l'atome, nm | 0,126 | 0,125 | 0,124 |
| Energie d'ionisation | | | |
| $E \rightarrow E^+$, eV | 7,89 | 7,87 | 7,63 |
| $E^+ \rightarrow E^{2+}$, eV | 16,2 | 17,1 | 18,15 |
| $E^{2+} \rightarrow E^{3+}$, eV | 30,6 | 33,5 | 35,16 |
| Rayon de l'ion $E^{2+}$, nm | 0,080 | 0,078 | 0,074 |
| Rayon de l'ion $E^{3+}$, nm | 0,067 | 0,064 | ... |
| Enthalpie standard d'atomisation du métal à 25 °C, kJ/mole d'atomes | 417,0 | 428,4 | 428,8 |
| Densité, g/cm³ | 7,87 | 8,84 | 8,91 |
| Température de fusion, °C | 1539 | 1492 | 1455 |
| Température d'ébullition, °C | 2870 | 3100 | 2900 |
| Potentiel d'électrode standard du processus $E^{2+} + 2e^- = E$, V | —0,440 | —0,277 | —0,250 |

236. **Le fer. Etat naturel.** Après l'aluminium le fer est le métal le plus répandu sur la Terre, il représente 4 % de la masse de l'écorce terrestre. Il existe à l'état de nombreux composés: oxydes, sulfures, silicates. A l'état libre on ne trouve le fer que dans les météorites.

Les principaux minerais de fer sont: la *magnétite* $Fe_3O_4$, l'*hématite rouge* $Fe_2O_3$, l'*hématite brune* $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ et la *sidérite* $FeCO_3$. La *pyrite* $FeS_2$ dont il existe des réserves importantes n'est que rarement utilisée en métallurgie, car la fonte qu'on en tire est de très mauvaise qualité, étant trop riche en soufre. Mais la pyrite est une excellente matière première pour la fabrication de l'acide sulfurique (cf. § 131).

Les principaux gisements de fer de l'U.R.S.S. se trouvent dans l'Oural où des monts entiers sont constitués par de la magnétite d'excellente qualité. La région de Krivoï-Rog et la presqu'île de Kertch' possèdent des gisements presque aussi importants; ceux de Krivoï-Rog sont constitués par l'hématite rouge et ceux de Kertch' par de l'hématite brune. On trouve d'autres gisements importants près de Koursk, dans la presqu'île de Kola, en Sibérie orientale et occidentale, etc. Les réserves de minerai de fer de l'U.R.S.S. représentent plus de la moitié des réserves mondiales.

**237. Importance technique du fer et de ses alliages. Développement de la métallurgie en U.R.S.S.** De tous les métaux produits, le fer est le plus important. Toute la technique moderne est liée à la mise en œuvre du fer et de ses alliages. Le rôle prédominant du fer apparaît dès que l'on remarque que la production du fer est près de 15 fois plus grande que celle de tous les autres métaux.

Jusqu'au 19$^{e}$ siècle on ne connaissait que les alliages du fer et du carbone, dénommés acier et fonte. Par la suite on élabora d'autres alliages à base de fer, contenant du chrome, du nickel et d'autres éléments. Actuellement on subdivise les alliages ferreux en aciers au carbone, en fonte, en aciers alliés et en aciers spéciaux (cf. § 241).

En technique les alliages du fer portent le nom de métaux ferreux et leur production celui de sidérurgie.

La production du fer s'accroissait à une cadence particulièrement rapide pendant le 19$^{e}$ siècle. Au début du 19$^{e}$ siècle, la production mondiale de la fonte ne s'élevait qu'à 0,8 million de tonnes par an, tandis qu'à la fin du siècle, elle atteignait 66 millions de tonnes par an. En 1962, l'ensemble des pays capitalistes ont produit 176 millions de tonnes de fonte et de ferroalliages et 245 millions de tonnes d'acier.

La production sidérurgique de la Russie tsariste retardait fortement sur celle des pays industrialisés. En 1913, la sidérurgie russe n'avait produit que 4,2 millions de tonnes de fonte et autant d'acier. Après la fin de la première guerre mondiale, la production de la fonte diminua de beaucoup et ne représentait en 1920 que 2,7 % de celle de 1913. Le rétablissement de la sidérurgie a été une œuvre difficile de longue haleine; ce n'est qu'en 1929 que le niveau de 1913 put être atteint.

L'essor de la métallurgie soviétique commence avec les premiers plans quinquennaux. La sidérurgie de la partie méridionale du territoire européen de l'U.R.S.S. a été modernisée et une nouvelle base de production charbonnière et sidérurgique a été créée dans l'Est du pays. D'importantes usines sidérurgiques ont été construites à Magnitogorsk, à Kouznetsk, etc. A la fin du premier plan quinquennal la production de la fonte fut portée à 147 % par rapport au niveau de 1913. Une fois que fut rétabli, en 1929, le niveau de produc-

tion de la fonte d'avant la révolution, pendant les huit années qui suivirent sa production fut plus que triplée. Un tel accroissement de la production fut réalisé aux U.S.A. en 20 ans et en Allemagne en 23 ans.

- L'essor de la métallurgie soviétique pendant les années d'après-guerre est illustré par les chiffres suivants:

Production en millions de t

| Année | Fonte | Acier |
|---|---|---|
| 1949 | 16,4 | 23,3 |
| 1959 | 43,0 | 60,0 |
| 1969 | 81,6 | 110 |
| 1977 | 107 | 147 |

Ces taux élevés de croissance ont été déterminés non seulement par la création de nouvelles usines, mais aussi par une intensification de la production grâce à l'utilisation de plus en plus large du gaz naturel et de l'oxygène.

La base minière de la sidérurgie s'est également développée par la mise en exploitation des minerais du Kazakhstan, de la Sibérie et de Koursk. Le volume de minerai de fer extrait atteignait en 1977 240 millions de tonnes.

**238. Propriétés physiques du fer. Le diagramme d'état fer—carbone.** Dans les années 30 du 19$^{e}$ siècle, l'ingénieur russe P. P. Anossov eut l'idée d'utiliser le microscope pour étudier la structure de l'acier et les changements qu'elle subit après forgeage et traitement thermique. Des études similaires ne furent entreprises dans les autres pays que trente ans plus tard.

En 1868, D. K. Tchernov démontra qu'il existe des températures définies (« points critiques ») qui dépendent de la teneur de l'acier en carbone et qui correspondent au passage d'un certain type de microstructure à un autre. Ce fut le début de l'étude du diagramme d'état du système Fe — C et l'année 1868 marqua l'apparition d'une nouvelle discipline scientifique, la théorie des métaux, concernant la corrélation entre la structure et les propriétés des métaux et des alliages. Mettant en œuvre le pyromètre que venait d'inventer Le Chatelier, le Français F. Osmond précisa les valeurs des « points critiques ». Il décrivit la nature des changements de microstructure se produisant au passage de ces points et inventa des noms pour les structures les plus importantes; ces dénominations sont encore utilisées aujourd'hui. Depuis cette époque une multitude de recherches ont été consacrées aux alliages fer-carbone et au diagramme de ce système. Ces études se poursuivent toujours et ont pour objet de préciser les positions des lignes d'équilibre en utilisant des matériaux plus purs et des moyens d'investigation modernes.

La température de fusion du fer est de $1539 \pm 5$ °C. On connaît deux modifications cristallines: le fer $\alpha$ et le fer $\gamma$. Le fer $\alpha$ a un réseau à cube centré et le fer $\gamma$ a un réseau cubique à faces centrées. Le fer $\alpha$ est thermodynamiquement stable dans deux intervalles de température: au-dessous de 912 °C et de 1394 °C jusqu'à la fusion. Entre 912 et 1394 °C c'est le fer $\gamma$ qui est thermodynamiquement stable. Ces intervalles de stabilité des deux modifications sont déter-

minés par l'allure de la variation de leurs énergies de Gibbs en fonction de la température (voir fig. 167). Au-dessous de 912 °C et au-dessus de 1394 °C l'énergie de Gibbs du fer $\alpha$ est plus petite que celle du fer $\gamma$, et entre 912 et 1394 °C elle est plus grande.

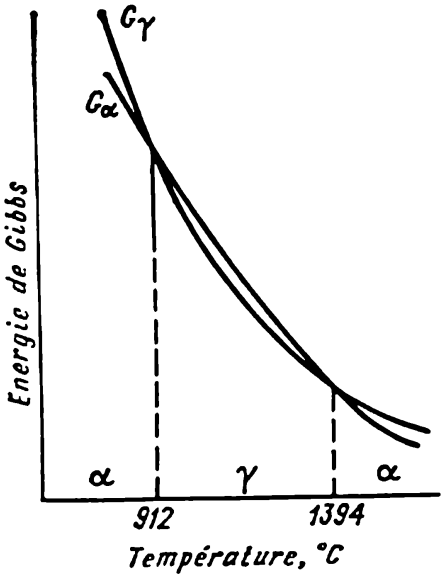



Fig. 167. Variation de l'énergie de Gibbs du fer $\alpha$ ($G_\alpha$) et du fer $\gamma$ ($G_\gamma$) en fonction de la température.

Les températures des changements de phase apparaissent nettement sur les courbes de refroidissement sous forme de paliers horizontaux (fig. 168). En plus des paliers marquant les points de transformation cités, on décèle encore un arrêt sur la courbe de refroidissement à 768 °C. Cette température correspond non à un réarrangement du réseau cristallin, mais à un changement des propriétés magnétiques du fer $\alpha$. Au-dessus de 768 °C, le fer n'est pas ferromagnétique et l'est au-dessous de cette température. Le fer non ferromagnétique $\alpha$ est parfois appelé fer $\beta$. De même le fer $\alpha$ existant au-dessus de 1392 °C est appelé fer $\delta$.

Le fer est un métal plastique de couleur argentée. Il se laisse facilement forger et laminer et peut être soumis à toutes sortes d'usinage mécanique. Les propriétés mécaniques du fer dépendent grandement de sa pureté, c'est-à-dire de la présence de très petites quantités d'autres éléments.

A l'état solide le fer jouit de la propriété de dissoudre un grand nombre d'éléments, notamment le carbone. Sa limite de solubilité dépend de la structure cristalline du fer et de la température. La solubilité du carbone dans le fer $\alpha$ est très petite et notablement plus grande dans le fer $\gamma$. La solution dans le fer $\gamma$ est thermodynamiquement stable dans un intervalle de température plus grand que le fer $\gamma$ pur. La solution solide de carbone dans le fer $\alpha$ porte le nom de *ferrite* et la solution solide de carbone dans le fer $\gamma$ celui d'*austénite*.

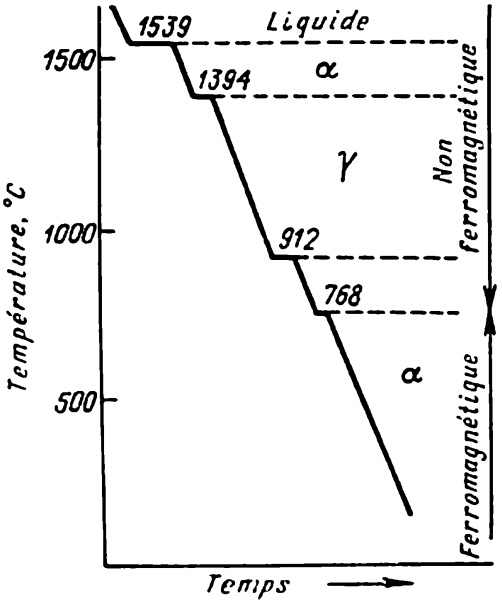



Fig. 168. Courbe de refroidissement du fer.

A une teneur de 6,67 % (en masse) de carbone correspond le composé chimique $Fe_3C$ appelé *carbure de fer* ou *cémentite*. Cette substance a une structure cristalline com-

pliquée ; elle présente une très grande dureté (s'approchant de celle du diamant) et est très cassante. La cémentite fond à 1600 °C environ *.

Les propriétés physiques de la ferrite et de l'austénite dépendent de leurs teneurs en carbone, mais elles sont toujours moins dures et plus plastiques que la cémentite.

Le diagramme d'état du système fer-carbone donne une idée de la structure des alliages et présente de ce fait une très grande importance.

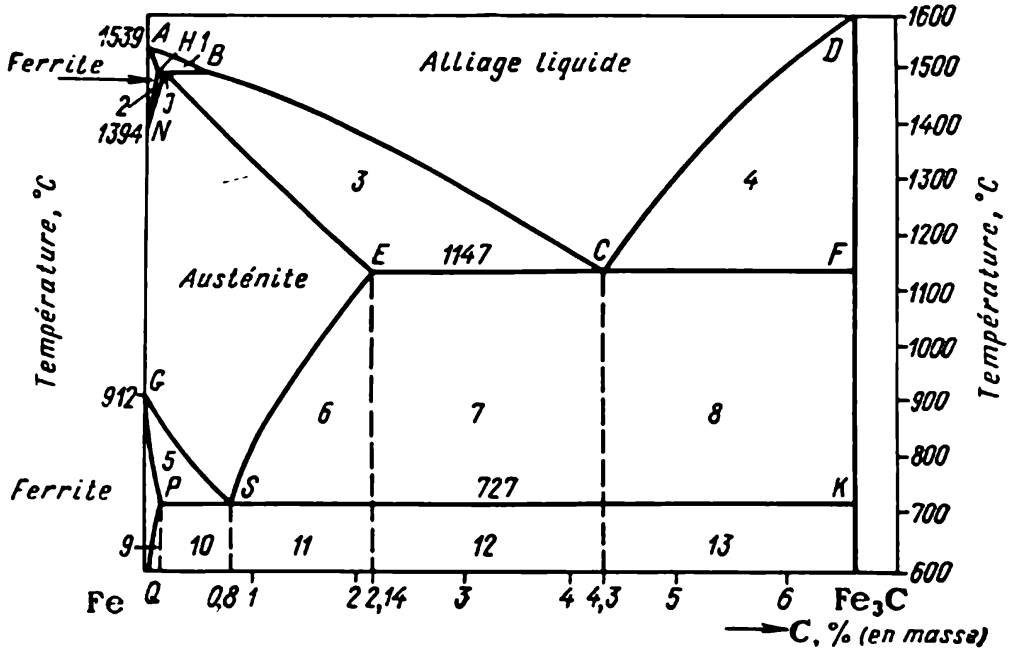



Fig. 169. Diagramme d'état du système fer — carbone.

Sa connaissance permet d'expliquer la dépendance des propriétés des fontes et des aciers avec leur teneur en carbone et les traitements thermiques qu'ils subissent. Il peut donc servir à fixer le choix de l'alliage ayant des propriétés données. On trouvera plus loin (fig. 169) la représentation de la partie du diagramme Fe-C s'étendant de 0 à 6,67 % de carbone, c'est-à-dire du fer pur au carbure $Fe_3C$. C'est la partie la plus importante du diagramme, puisque seuls les alliages renfermant moins de 5 % de carbone ont des applications techniques.

Le diagramme d'état du système Fe-C est plus compliqué que les diagrammes fondamentaux décrits au chapitre XVI. Néanmoins tous les points, toutes les lignes et toutes les régions que l'on y trouve

* La cémentite n'est pas thermodynamiquement stable dans toutes les conditions définies par le diagramme d'état Fe-C. Mais dans la majorité des cas la décomposition de la cémentite s'accompagnant de la précipitation de graphite évolue si lentement qu'elle n'a pas le temps de se produire. Le graphite ne précipite que lorsque la fonte se forme dans certaines conditions particulières (cf. § 241).

sont analogues à ceux qui ont été définis au § 195. Les particularités des diagrammes Fe-C sont déterminées par l'existence de deux modifications cristallines du fer, par leur aptitude à former avec le carbone des solutions solides et par l'aptitude du fer à se combiner au carbone en donnant de la cémentite.

L'axe vertical délimitant le diagramme à gauche correspond au fer pur et celui qui le délimite à droite au carbure $Fe_3C$ (cémentite). Les points *A* et *D* dénotent les températures de fusion du fer et du carbure et les points *G* et *N* les températures de la transformation du fer $\alpha$ en fer $\gamma$ et de la transformation inverse.

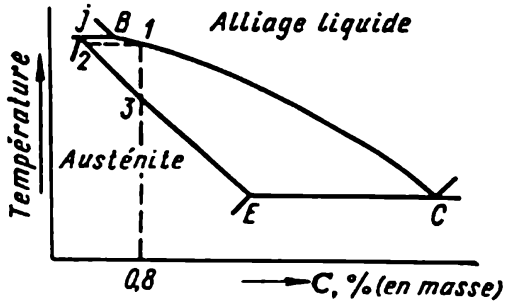



Fig. 170. Partie de gauche du diagramme d'état du système Fe-C.

La ligne *ABCD* est la courbe des températures du début de la cristallisation des alliages liquides; la ligne *AHJECF* est la courbe des températures du début de la fusion des alliages solides. Toutes les lignes se trouvant au-dessous de cette dernière courbe correspondent aux équilibres entre les phases solides.

La région se trouvant au-dessus de la courbe *ABCD* correspond aux alliages à l'état liquide. Les régions contiguës à l'axe vertical de gauche correspondent aux solutions solides du carbone dans le fer: la courbe *AHN* délimite le domaine d'existence de la solution solide de carbone dans le fer $\alpha$ aux hautes températures (domaine d'existence de la ferrite haute température); la courbe *NJESG* délimite le domaine d'existence de la solution solide à base de fer $\gamma$ (domaine d'existence de l'austénite); la courbe *GPQ* délimite le domaine d'existence de la solution solide à base de fer $\alpha$ aux basses températures (domaine d'existence de la ferrite basse température). A ces différents domaines correspondent des systèmes homogènes en ce sens que la structure des alliages liquides et celle des solutions solides sont homogènes dans chacune de ces phases.

Toutes les autres régions du diagramme correspondent à des systèmes hétérogènes, c'est-à-dire à des mélanges de cristaux appartenant à deux phases différentes, ou bien à des cristaux et à une phase liquide.

Nous allons procéder à une étude des principales transformations qui se produisent lorsqu'on refroidit lentement des alliages fondus de différentes concentrations. Ceci nous permettra de préciser quels alliages correspondent aux domaines hétérogènes du diagramme.

Prenons un alliage liquide contenant 0,8 % de carbone. Il commence à cristalliser lorsqu'il atteint le point *1* (fig. 170); on voit alors apparaître des cristaux d'austénite dont la composition est donnée par le point *2*. L'alliage liquide s'enrichit, du fait de la cris-

tallisation, en carbone et à mesure que la température baisse sa composition évolue le long de la courbe *BC* ; la composition des cristaux qui se forment varie le long de la courbe *JE*. Lorsque la composition des cristaux formés correspond au point *3*, la cristallisation est terminée et il ne subsiste plus de phase liquide. Dans tous les cas où il se forme une solution solide, la cristallisation s'accompagne d'un processus de diffusion en phase solide ; du fait de la diffusion la composition des cristaux devient identique, à condition toutefois que le refroidissement soit suffisamment lent.

La température continuant à baisser, l'austénite se refroidit sans subir de transformations jusqu'au point *S* (fig. 169). Ce point correspond à la plus basse température (727 °C) où l'austénite est encore stable. A 727 °C commence sa décomposition eutectoïde *. Ce mélange eutectoïde est constitué par de petites plaquettes de ferrite alternant avec des plaquettes de cémentite. Si on examine au microscope la surface de fracture de l'alliage, on voit qu'elle a un aspect nacré. C'est pour cela que cette structure (mélange de cristaux de la ferrite et de la cémentite) a été dénommée *perlite*.

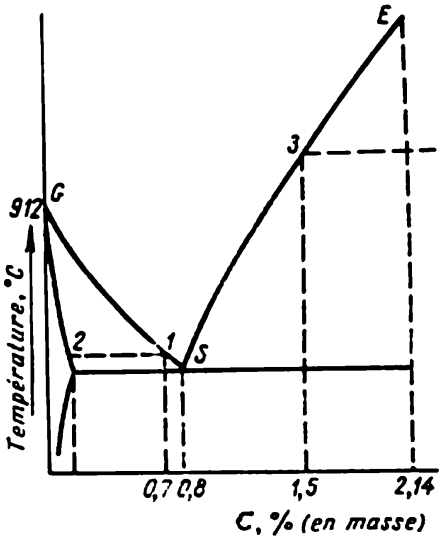



Fig. 171. Partie de gauche du diagramme d'état du système Fe-C.

Si l'alliage liquide initial contient moins de 0,8 % de carbone, par exemple 0,7 %, l'austénite qui se forme pendant la cristallisation commencera à se décomposer à une température supérieure à 727 °C (point *1* sur la fig. 171). Cette transformation commence par une précipitation de cristaux de ferrite (point *2* sur la fig. 171), contenant très peu de carbone. Par suite l'austénite restante s'enrichit en carbone et lors de son refroidissement ultérieur sa composition varie suivant la courbe *GS*. Dès que l'on arrive au point *S*, commence la transformation eutectoïde à température constante. Lorsque cette transformation s'achève, l'acier est constitué par de la ferrite et de la perlite. Il résulte de ces considérations que la région *3* du diagramme (fig. 169) correspond à un mélange d'alliage liquide et de cristaux d'austénite, la région *5* correspond à un mélange de cristaux de ferrite et d'austénite et la région *10* au mélange perlite-ferrite.

---

* La *décomposition eutectoïde* conduisant à la formation d'un mélange eutectoïde est un processus analogue à la cristallisation d'un mélange eutectique. La différence réside en ce que ce dernier se forme à partir d'un alliage liquide, et l'eutectoïde à partir d'une solution solide.

Si l'alliage liquide initial contient plus de 0,8 % de C (mais moins de 2,14 %), par exemple 1,5 %, la décomposition de l'austénite commence par une précipitation de cémentite (point *3* sur la fig. 171). Par suite de cette précipitation de $Fe_3C$, qui est une phase riche en carbone, l'austénite restante s'enrichit en fer et lors de son refroidissement ultérieur sa composition varie le long de la courbe *ES*. Au point *S* commence la formation de la perlite. On obtient ainsi un alliage composé de cémentite et de perlite. Ainsi la région *6* du diagramme (fig. 169) est le domaine d'existence d'un mélange de cristaux de cémentite et d'austénite et la région *11* celui d'un mélange de perlite et de cristaux de cémentite.

Considérons maintenant des alliages contenant plus de 2,14 % de carbone. La cristallisation primaire de l'alliage liquide aboutit à une cristallisation eutectique à 1147 °C à partir d'un alliage liquide contenant 4,3 % de carbone (point *C* sur la fig. 169) ; le mélange eutectique est composé d'austénite et de cémentite. Si l'alliage liquide initial contient 4,3 % de C (composition du point eutectique), la cristallisation commence et s'achève à la même température (1147 °C). Pour les alliages contenant moins de 4,3 % de carbone (mais plus de 2,14 %) la formation de cristaux d'austénite précède la formation de l'eutectique. Dans le cas où l'alliage contiendrait plus de 4,3 % de carbone, il se forme d'abord des cristaux de cémentite, processus qui se poursuit jusqu'à ce que soit atteinte la composition du point *C* ; à ce moment commence la formation du mélange eutectique. Ainsi dans le cas de la cristallisation d'alliages contenant plus de 2,14 % de carbone, on obtient initialement un alliage solide constitué, suivant sa teneur en carbone, soit d'un mélange eutectique, soit d'un mélange eutectique englobant des cristaux d'austénite ou de cémentite.

Nous avons montré plus haut que dans le cas d'alliages contenant moins de 2,14 % de carbone, on obtenait initialement de l'austénite. Cette différence de structure aux hautes températures se reflète sur les propriétés mécaniques et techniques des alliages. La présence d'un mélange eutectique rend les alliages non malléables, mais sa basse température de fusion facilite l'utilisation des alliages à haute teneur en carbone pour la fonderie. *Les alliages fer-carbone, contenant moins de 2,14 % de carbone, sont appelés aciers et ceux qui en contiennent plus sont appelés fontes.*

Cette composition limite (2,14 % de C) ne concerne que les alliages fer-carbone ne contenant aucun autre élément d'alliage. En présence d'un troisième constituant, la forme du diagramme d'état se modifie ; par exemple, la frontière de stabilité de l'austénite se déplace dans certains cas vers les températures plus basses.

Poursuivons maintenant l'étude des transformations qui se produisent dans les fontes au-dessous de 1147 °C. A cette température la solubilité du carbone dans le fer $\gamma$ est maximale. Aussi, à la fin de

la cristallisation primaire, l'austénite contenue dans la fonte contient le maximum de carbone (2,14 %). Au-dessous de cette température la solubilité du carbone dans l'austénite diminue (courbe *ES* sur la fig. 169) et le carbone précipite en se transformant généralement en cémentite. A 727 °C toute l'austénite qui subsiste, y compris celle du mélange eutectique, se transforme en perlite. Il s'ensuit que la région *7* est le domaine où coexistent l'eutectique, les cristaux d'austénite et la cémentite qui s'est formée par décomposition de l'austénite ; dans la région *8* du diagramme on trouve le mélange eutectique englobant des cristaux de cémentite. Comme au-dessous de 727 °C l'austénite de l'eutectique se transforme en perlite, aux régions *12* et *13* correspond un mélange de perlite et de cémentite (comme dans la région *11*). Mais les alliages correspondant à ces régions ont des structures légèrement différentes. Ces différences de structure sont dues à ce que la cémentite des alliages de la région *13* se forme lors de la cristallisation primaire de l'alliage liquide, tandis que celle de la région *12* résulte de la décomposition de l'austénite. Au-dessous de 727 °C la fonte est constituée par de la cémentite et de la perlite. Nous verrons au § 241 que dans certains cas la fonte peut avoir une autre structure.

L'étude des transformations qui se produisent lors du refroidissement d'alliages liquides de différentes compositions nous a permis de déterminer la nature des alliages correspondant aux différentes régions du diagramme. Mais nous n'avons pas examiné toutes les régions figurant sur le diagramme. Mettant en application la même méthode de raisonnement, il est facile de déterminer la composition des alliages dans les autres régions ; dans la région *1* on trouve une phase liquide et des cristaux de la ferrite haute température, dans la région *2* un mélange de cristaux de la ferrite haute température et d'austénite, dans la région *4* une phase liquide et des cristaux de cémentite et dans la région *9* un mélange de cristaux de ferrite et de cémentite.

**239. Fabrication de la fonte et de l'acier.** Le fer était déjà utilisé à des fins pratiques avant le début de notre ère. Dans l'ancienneté on le préparait à un état plastique dans des creusets chauffés au charbon de bois. Les scories étaient éliminées par martelage du fer spongieux.

A mesure que la technique de fabrication du fer progressait, la température du processus ne cessait de s'accroître. Aussi bien le métal que les scories étaient amenés à la fusion et il devint plus facile de les séparer. Mais, ce faisant, on augmentait la teneur du métal en carbone et autres impuretés, ce qui rendait le métal cassant et peu malléable. C'est ainsi qu'on arriva à la fabrication de la fonte.

Plus tard on apprit à transformer la fonte par la mise en œuvre d'un double processus d'extraction du fer de son minerai. En principe ce même processus est encore utilisé de nos jours ; le processus actuel comporte une étape réalisée en haut fourneau lors de laquelle on transforme le minerai en fonte et une étape de conversion de la fonte en acier par réduction de sa teneur en carbone et autres impuretés.

Le haut niveau technique de la sidérurgie moderne est le résultat de recherches théoriques et de découvertes effectuées dans différents pays, ainsi que de la pratique industrielle. Les savants russes et soviétiques y contribuèrent de façon notable. Un des fondateurs de la théorie de l'acier coulé fut P. P. Anossov. Les académiciens A. A. Baïkov, M. A. Pavlov, I. P. Bardine ont développé la théorie des processus de fabrication de l'acier.

En U.R.S.S., au cours de cette dernière décennie, on a développé et mis en pratique de nouvelles technologies de production de la fonte et de l'acier. Ce sont des sidérurgistes soviétiques qui ont commencé à utiliser à grande échelle dans les hauts fourneaux le gaz naturel et qui ont été les premiers à construire des hauts fourneaux d'un volume de 1300 $m^3$; aujourd'hui on dispose de hauts fourneaux de 5000 $m^3$.

En un temps très court l'U.R.S.S. est parvenue à devenir le second producteur de métaux ferreux dans le monde.

La fonte est fabriquée dans d'énormes hauts fourneaux (dont l'intérieur est revêtu de briques réfractaires) ayant une hauteur atteignant 30 m et un diamètre intérieur de 12 m.

La représentation schématique d'un haut fourneau est donnée sur la figure 172. La partie supérieure du haut fourneau appelée *cuve* se termine en haut par un orifice portant le nom de *gueulard* que ferme la *trémie de chargement*. La partie évasée du haut fourneau porte le nom de *ventre* et sa partie inférieure de *creuset*. A travers des orifices pratiqués dans le creuset (*tuyères de soufflage*) on injecte dans le haut fourneau de l'air ou de l'oxygène préchauffé.

On commence par introduire dans le haut fourneau une charge de coke, puis des couches alternées d'aggloméré et de coke. L'aggloméré est du minerai fritté avec du flux que l'on prépare par un procédé spécial (voir plus loin). Pour assurer la combustion et maintenir la température requise pour obtenir de la fonte à l'état liquide, on insuffle dans le creuset de l'air ou de l'oxygène surchauffé. L'oxygène passe d'abord par un système de tubes annulaires entourant la partie inférieure du haut fourneau, puis il est insufflé par des tuyères dans le creuset. Le coke se trouvant dans le creuset est consumé en donnant du $CO_2$ qui, passant à travers les couches de coke incandescent, se transforme en CO. C'est l'oxyde de carbone (II) qui réduit la plus grande partie du minerai en redonnant du $CO_2$.

Le processus de réduction du minerai s'effectue surtout dans la partie supérieure de la cuve; ce processus peut être caractérisé par l'équation globale:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

Les différents stades du processus sont décrits par les équations des réactions évoluant à différentes hauteurs dans le haut fourneau, qui sont indiquées sur la figure 173.

La gangue du minerai est surtout composée de $SiO_2$. C'est une substance à haut point de fusion. Pour transformer les impuretés à hauts points de fusion en des composés plus fusibles, on ajoute au minerai un *flux*. En général on utilise comme flux du $CaCO_3$ qui par

réaction avec $SiO_2$ donne du $CaSiO_3$ qui se sépare facilement sous forme de laitier.

La réduction du minerai donne du fer à l'état solide qui s'affaisse petit à petit et en descendant arrive dans la partie chaude, le ventre du haut fourneau. Là le fer dissout du carbone et se transforme en

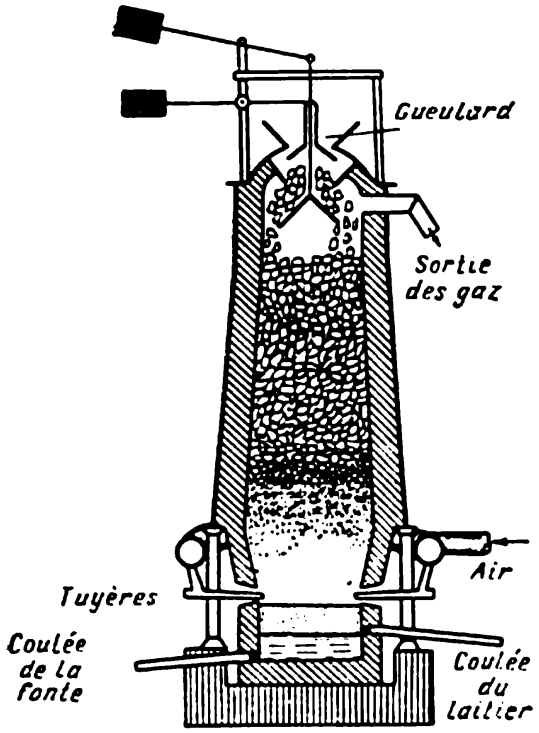



Fig. 172. Schéma d'un haut fourneau.

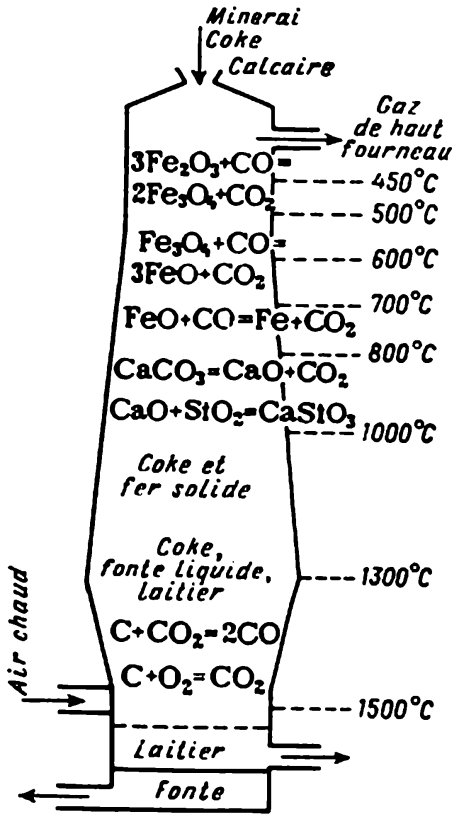



Fig. 173. Schéma des réactions chimiques se produisant à différentes hauteurs dans le haut fourneau.

fonte. La fonte fond et s'écoule dans le fond du creuset, le laitier se rassemblant à sa surface le préserve de l'oxydation. On fait couler la fonte et le laitier par des orifices spéciaux qui le reste du temps sont bouchés par de la glaise.

Les gaz sortant du haut fourneau contiennent jusqu'à 25 % de CO. On les brûle dans des appareils de Cowper (les récupérateurs) servant au préchauffage de l'air insufflé dans le four.

Les hauts fourneaux fonctionnent en régime continu. A mesure que les couches supérieures de minerai et de coke s'affaissent, on en ajoute de nouvelles quantités. Le mélange de coke et de minerai est amené par des transporteurs sur le plateau du four et est chargé dans une trémie en fonte dont le fond est bouché par la fermeture du gueulard. Dès qu'on actionne la fermeture du gueulard, le mélange

tombe dans le fourneau. Les hauts fourneaux fonctionnent sans discontinuer pendant des années jusqu'à ce qu'il devienne nécessaire de les remettre à neuf.

Le processus de fabrication de la fonte peut être accéléré par utilisation de l'oxygène. Si on insuffle dans le haut fourneau de l'air enrichi en oxygène, son préchauffage n'est plus nécessaire, ce qui permet de supprimer les récupérateurs, qui sont des installations compliquées, et de simplifier l'ensemble du processus. La productivité du haut fourneau augmente alors considérablement et la consommation de combustible diminue. Un haut fourneau fonctionnant à l'oxygène permet de produire 1,5 fois plus de métal en consommant 25 % de moins de combustible que dans le cas du soufflage de l'air.

Les hauts fourneaux modernes sont des installations de grande puissance et de grand rendement. Dans un haut fourneau d'un volume de 2000 $m^3$ on traite près de 7000 t d'aggloméré et 2000 t de coke par jour, ce qui permet d'obtenir 4000 t de fonte. Autrement dit dans un haut fourneau de cette capacité on produit près de 2,5 t de fonte par minute.

Il existe plusieurs procédés de conversion de la fonte en acier, qui sont tous fondés sur l'oxydation de l'excès de carbone et des impuretés contenus dans la fonte et l'évacuation des oxydes formés dans la phase gazeuse ou dans le laitier. En U.R.S.S. la plus grande partie de la fonte est convertie en acier dans les fours Martin.

Le *procédé Martin* dû à l'ingénieur français P. Martin utilise un four à flamme à réverbère. On charge le four avec de la fonte, des déchets d'acier et une certaine quantité de minerai. On y injecte de l'air et un carburant gazeux ou liquide (pulvérisé) préchauffés. La combustion du carburant produit une flamme ayant une température de 1800 à 1900 °C. Le métal et le minerai fondent; dans la phase liquide formée on introduit les éléments d'alliage nécessaires pour obtenir un acier donné. Les impuretés sont oxydées pour l'essentiel par l'oxygène de l'air.

Une quantité restreinte d'acier est produite dans des convertisseurs (*procédé Bessemer*); dans ce procédé on insuffle de l'air dans la fonte liquide, ce qui provoque l'oxydation du carbone et des impuretés; les oxydes formés passent en partie dans la phase gazeuse et en partie dans le laitier. Le convertisseur est un récipient en forme de poire pivotant autour d'un axe horizontal. L'introduction de la fonte liquide et la coulée de l'acier s'effectuent en position horizontale et le soufflage s'effectue lorsque le convertisseur est en position verticale.

Le procédé de convertissage présente par rapport au procédé Martin plusieurs inconvénients. L'acier de convertissage est de moins bonne qualité que l'acier Martin. Cela tient à ce que lors du soufflage une quantité notable de l'azote de l'air se dissout dans le métal fondu; la présence de l'azote dans l'acier détermine son vieillissement, le métal perd sa plasticité et devient fragile. La qualité de l'acier de convertissage devient meilleure si on remplace l'air par l'oxygène.

Le meilleur procédé industriel de fabrication de l'acier est sans conteste l'*affinage au four électrique*. La majorité des aciers spéciaux sont produits au four électrique. Le four électrique permet d'élever rapidement la température et de la maintenir avec précision au niveau

requis ; on peut y créer à volonté une atmosphère oxydante, réductrice ou neutre, ce qui permet de réduire la teneur en impuretés. Il est aisé d'obtenir la composition centésimale prescrite de l'alliage.

Dans tous les processus de fusion l'acier liquide contient à l'état dissous de petites quantités d'oxygène (jusqu'à 0,1 %). Lorsque le liquide cristallise, l'oxygène réagit avec le carbone dissous en formant l'oxyde de carbone (II). Ce gaz, ainsi que les autres gaz dissous dans l'acier liquide, s'en dégage en formant des bulles. Aux joints des cristallites se déposent les oxydes de fer et les impuretés. Tout cela affecte les propriétés mécaniques des aciers.

Pour remédier à cet état des choses, la dernière étape de la fabrication de l'acier consiste en sa *désoxydation* (le *calmage*) ayant pour but de diminuer la quantité d'oxygène dissous. Il existe plusieurs procédés de désoxydation de l'acier ; le plus souvent on ajoute à l'acier fondu de petites doses d'éléments se combinant énergiquement à l'oxygène : manganèse, silicium, aluminium, titane. Ces éléments se transforment en oxydes qui se séparent dans le laitier.

Un acier bien désoxydé se solidifie sans éjection de gaz, se conduit donc calmement, d'où le nom de calmage. Si l'acier n'avait pas été désoxydé, ou ne l'avait été qu'incomplètement, le dégagement des gaz est tel que le métal semble bouillir, cet acier est dit *effervescent*. L'acier calmé est préférable à l'acier effervescent, mais les aciers effervescents sont meilleur marché et trouvent également des applications.

L'acier fondu est recueilli dans une poche de coulée, puis coulé dans des *lingotières* ou dirigé vers un système de coulée continue. Après solidification l'acier est obtenu sous forme de lingots.

A la solidification le volume de l'acier diminue. De ce fait, dans la partie supérieure du lingot qui se solidifie en dernier lieu, il se forme une cavité dite de retrait. La partie du lingot qui se trouve juste au-dessous de la cavité de retrait a une structure friable. Les lingots obtenus par solidification d'un bain effervescent ne présentent pas de cavités de retrait mais contiennent dans leur masse des soufflures. Les lingots possèdent d'autres défauts encore, par exemple une composition chimique non homogène qui résulte de ce que les cristaux qui se forment au début contiennent peu d'impuretés et ceux qui apparaissent à la fin de la solidification en contiennent beaucoup ; l'égalisation des concentrations par diffusion n'a pas le temps de se réaliser parce que le lingot est refroidi rapidement.

Pour éliminer les défauts, la majeure partie de l'acier produit (près de 90 %) est soumise à une compression ; la structure de l'acier devient alors plus homogène et ses propriétés mécaniques s'améliorent.

Il existe différents procédés de compression de l'acier : laminage, tréfilage, pressage à chaud, et d'autres encore. Le laminage est le type principal de traitement sous pression. Les lingots arrivant sur le laminoir sont préchauffés jusqu'à 1000-1300 °C ; l'acier acquiert alors la structure de l'austénite et devient beaucoup plus plastique. Le laminoir est un complexe mécanique conçu en vue de déformer le métal entre des cylindres tournants. Le lingot happé par les cylindres est soumis à un corroyage tel que son diamètre diminue et sa longueur augmente ; cette opération est répétée plusieurs fois de suite. Suivant les laminoirs, on obtient des produits ayant la forme de feuillards, de tubes, de rails,

de poutres, etc. Une partie de l'acier est laminée en vue d'obtenir un produit semi-fini (feuilles, tiges, etc.) qui est ultérieurement usiné. L'acier laminé à chaud est utilisé de préférence pour la fabrication de machines-outils, de machines diverses, de constructions mécaniques, d'objets d'usage domestique.

**240. Traitement thermique de l'acier.** Le traitement thermique consistant à porter l'acier à une température déterminée, à le maintenir à cette température pendant un certain temps et à le refroidir à une vitesse déterminée donne lieu à un changement de sa structure et par suite de ses propriétés. Le traitement thermique de l'acier est l'opération la plus importante de toute la technologie de l'acier, puisqu'elle peut modifier grandement ses propriétés. On soumet au traitement thermique aussi bien les objets finis, notamment les outils et les pièces de machines, que les produits semi-finis (pièces coulées, laminés).

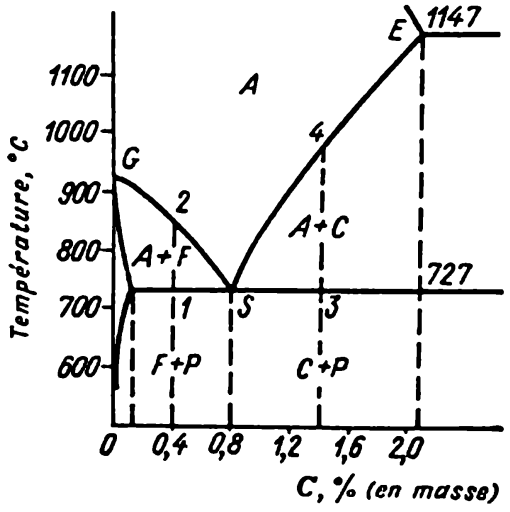



Fig. 174. Partie de gauche du diagramme d'état du système Fe-C: *A* — austénite; *F* — ferrite; *C* — cémentite; *P* — perlite.

On distingue plusieurs types de traitement thermique dont les plus importants sont la trempe et le revenu.

La *trempe* consiste à porter l'acier à une température légèrement plus haute que la température de transformation de la perlite en austénite, à le maintenir à cette température pendant un temps suffisant et à le refroidir rapidement. La trempe confère à l'acier une plus grande dureté et une plus grande résistance mécanique, mais aussi une plus grande fragilité. Aussi soumet-on l'acier trempé à une opération de *revenu*. Le revenu consiste à porter l'acier trempé à une température inférieure à celle où se forme l'austénite, à le maintenir à cette température pendant un certain temps et à le refroidir ensuite à une vitesse relativement faible. Le revenu parachève le traitement thermique. Un choix convenable des régimes de trempe et de revenu permet de conférer à l'acier les propriétés mécaniques requises.

Examinons les processus dont l'acier est le siège lors de la trempe et du revenu. Reprenons le diagramme d'état du système Fe-C; la figure 174 reproduit la partie du diagramme correspondant à une teneur de carbone comprise entre 0 et 2,14 % et à des températures allant jusqu'à 1147 °C. Lorsqu'on chauffe un acier ayant la composition eutectoïde (0,8 % de C), à 727 °C la perlite se transforme en austénite. Si on chauffe un acier de plus petite teneur en carbone, par exemple 0,4 % (il est alors constitué par de la perlite et de la ferrite), à 727 °C la perlite se transforme en austénite à 0,8 % de carbone (point *1* sur la fig. 174); si on continue à élever la température, la ferrite commence à se dissoudre dans l'austénite dont la teneur en carbone varie suivant la courbe *SG*. Lorsqu'on parvient au point *2*, la ferrite est entièrement dissoute et la teneur en carbone de l'austénite est égale à celle de l'acier.

Pour un acier ayant une plus grande concentration de carbone, 1,4 % par exemple, les transformations successives sont analogues. L'acier est initialement constitué par de la perlite et de la cémentite; à 727 °C la perlite se transforme en austénite à 0,8 % de carbone (point *3* sur la fig. 174); à plus haute température la cémentite commence à se dissoudre dans l'austénite. Au point *4* il ne subsiste plus de cémentite et l'austénite contient 1,4 % de carbone.

Ainsi la première étape de l'opération de trempe consiste à transformer les constituants initiaux de sa structure en austénite. Comme la diffusion à l'état solide s'effectue assez lentement même à haute température, pour que la transformation en austénite devienne complète on doit maintenir l'acier pendant une durée suffisante à une température un peu au-dessus d'un point correspondant de la courbe *GS* ou de la courbe *SE*.

Si le refroidissement de l'austénite formée est lent, les processus sont inverses de ceux qui se produisent à l'échauffement. Mais si le refroidissement est rapide, les processus déterminés par la diffusion des atomes de carbone et de fer n'ont plus le temps de se produire et l'acier se trouve dans un état hors d'équilibre.

Au refroidissement l'austénite devient une phase hors d'équilibre puisqu'au-dessous de 727 °C ne sont thermodynamiquement stables que la perlite ou un mélange de perlite et de ferrite ou de cémentite en excès. Plus la différence entre la température de formation de l'austénite et la température jusqu'à laquelle l'acier a été trempé est grande, plus grande est la différence des énergies de Gibbs de l'austénite et de la perlite. Cette différence des énergies de Gibbs doit donc stimuler la décomposition de l'austénite, mais plus la température de trempe de l'alliage est basse, plus la vitesse de diffusion des atomes est petite. Ces deux facteurs agissent de telle sorte que la vitesse de transformation de l'austénite en perlite est rapide pour une petite vitesse de refroidissement et pratiquement nulle pour un refroidissement rapide, car la diffusion des atomes n'a pas alors le temps de se manifester. D'autre part, la restructuration du réseau cristallin du fer se produit quelle que soit la vitesse de refroidissement, de sorte qu'au refroidissement le fer $\gamma$ se transforme en fer $\alpha$. La trempe de l'acier consiste donc en une conversion de l'austénite en une solution solide sursaturée de carbone dans le fer $\alpha$. Cette phase porte le nom de *martensite*. Comme c'est une phase hors d'équilibre, elle ne figure pas sur le diagramme d'état du système.

A l'état d'équilibre la solubilité du carbone dans le fer $\alpha$ à 20 °C ne dépasse pas 0,0025 % ; la martensite, elle, en renferme autant que l'austénite dont elle est issue. La transformation de l'austénite en martensite ne s'accompagne pas d'une diffusion de carbone, c'est-à-dire que lors de cette transformation les atomes de fer et de carbone ne se déplacent pas à une distance supérieure au paramètre du réseau cristallin. Le réseau cubique à faces centrées du fer $\gamma$ se transforme en un réseau cubique centré de fer $\alpha$. Mais comme les atomes de carbone se trouvent inclus dans le nouveau réseau, ce dernier s'en trouve déformé au point qu'il devient tétragonal avec un rapport d'axes peu différent de l'unité. Lorsque la teneur en carbone est inférieure à 0,5 %, une partie de l'austénite subsiste dans l'acier trempé.

La martensite est une phase dure dont la dureté augmente avec la teneur en carbone. Sa dureté est due à une structure hétérogène très fine qui s'oppose à la migration des dislocations. Mais d'un autre côté, du fait des fortes tensions internes qui apparaissent lors de la formation de la martensite, c'est une phase fragile. L'acier trempé est de ce fait dur mais fragile.

Au revenu la martensite et l'austénite résiduelle se décomposent partiellement. Le taux de décomposition et donc la structure des phases qui en résultent dépendent de la température à laquelle s'effectue le revenu.

Dans le cas d'un *revenu à basse température* les pièces ne sont portées qu'à 150-250 °C. Dans ces conditions la martensite ne laisse précipiter qu'une partie de son carbone en formant des inclusions lamellaires de carbure de fer (cémentite). Le revenu à basse température affaiblit les tensions internes dans l'acier, ce qui a pour effet d'augmenter sa résistance mécanique, tout en lui conservant sa dureté et sa résistance à l'usure. Ce revenu est appliqué aux outils de coupe et aux instruments de mesure.

Le *revenu à température moyenne* s'effectue à 350-500 °C. Dans cette gamme de température la diffusion des atomes de carbone et de fer est déjà assez rapide pour que tout le carbone se dégage de la martensite ; l'acier acquiert donc la

structure de la ferrite avec des inclusions de fines lamelles de cémentite. L'acier devient flexible et c'est ce qui détermine l'utilisation de ce type de revenu pour les ressorts.

Le revenu à 500-680 °C est le *revenu à haute température*. A ces températures les cristallites lamellaires de carbure de fer grossissent en s'arrondissant. Ce type de revenu rend l'acier plus ductile, sa dureté et sa résistance mécanique restant assez importantes. Ce type de revenu confère aux aciers la combinaison optimum de ses propriétés mécaniques, aussi dit-on qu'il améliore la qualité de l'acier de construction.

Dans certains cas la surface de la pièce ou de l'objet doit avoir des propriétés mécaniques différentes de celles de sa masse. Par exemple, un essieu d'automobile doit avoir une grande dureté superficielle afin de résister à l'usure par frottement et ne doit pas être fragile, donc posséder une certaine élasticité pour ne pas se rompre lors des chocs. On fait alors appel à un *traitement thermochimique* de l'acier consistant à saturer sa surface en carbone, en azote ou en d'autres éléments; cette saturation est réalisée en faisant diffuser l'élément choisi dans la pièce portée à haute température. La saturation en carbone, qui porte le nom de *cémentation*, s'effectue en chauffant la pièce en atmosphère de CO, de $CH_4$ ou au contact du charbon activé. Une couche superficielle de 0,5 à 2 mm de profondeur acquiert une grande dureté et une bonne résistance à l'usure, tandis que le reste de l'acier conserve sa ductilité et son élasticité. La *nitruration* de l'acier, c.-à-d. la saturation de sa surface en azote, s'effectue en chauffant la pièce à 500-600 °C en atmosphère d'ammoniac. L'acier nitruré possède une dureté encore plus grande que l'acier cémenté grâce à la formation sur sa surface d'une couche de nitrures de fer; il supporte un échauffement à 500 °C sans perdre sa dureté.

**241. Les alliages ferreux.** Nous avons déjà mentionné que les alliages de fer et de carbone se subdivisent en aciers et en fontes. Les aciers sont à leur tour subdivisés en groupes d'après leur composition chimique et leur destination; les fontes le sont aussi d'après la forme d'existence de leur carbone.

D'après leur composition chimique on distingue les aciers au carbone et les aciers alliés.

Les *aciers au carbone* sont les alliages de fer et de carbone, la concentration de ce dernier étant inférieure à 2,14 %. Les aciers au carbone de fabrication industrielle contiennent aussi différentes impuretés; la présence de certaines impuretés est déterminée par les conditions de fabrication; par exemple, la désoxydation (cf. § 240) de l'acier implique l'addition de petites quantités de manganèse ou de silicium, dont une partie est évacuée dans le laitier sous forme d'oxydes et l'autre partie reste dans l'acier. Les autres impuretés sont contenues dans le minerai et en petites quantités elles passent dans la fonte puis dans l'acier. Il est très difficile de s'en débarrasser complètement, aussi les aciers au carbone contiennent-ils 0,05 à 0,1 % de phosphore et de soufre.

Les propriétés mécaniques d'un acier au carbone refroidi lentement dépendent de sa teneur en carbone. Un tel acier est constitué par de la ferrite et de la cémentite, la quantité de cette dernière phase étant proportionnelle à la teneur en carbone. Comme la dureté de la cémentite est beaucoup plus grande que celle de la ferrite,

tout accroissement de la concentration de carbone s'accompagne d'un accroissement de la dureté de l'acier. D'autre part, les particules de cémentite s'opposent à la migration des dislocations dans la ferrite qui est la phase dominante. De ce fait la plasticité de l'acier diminue quand la concentration de carbone augmente.

Les aciers au carbone sont largement utilisés. Suivant le genre d'utilisation on prend un acier à faible ou à forte teneur en carbone, à l'état brut de laminage ou bien après trempe et revenu.

*Les aciers alliés.* Les éléments que l'on ajoute aux aciers en concentrations dosées pour modifier leurs propriétés sont dits *éléments d'alliage* et l'acier qui les contient est appelé *acier allié.* Les éléments d'alliage les plus importants sont : le chrome, le nickel, le manganèse, le silicium, le vanadium et le molybdène.

Ces différents éléments d'alliage modifient la structure et les propriétés de l'acier d'une manière spécifique. Certains éléments forment des solutions solides dans le fer $\gamma$ et ces solutions sont stables dans une large gamme de température. Par exemple, les solutions solides de manganèse et de nickel dans le fer $\gamma$, même pour des concentrations notables de ces éléments, sont stables dans tout l'intervalle de température compris entre la température normale et le point de fusion. C'est pour cela que l'on désigne ces aciers alliés sous le nom d'aciers ou d'alliages austénitiques.

L'influence qu'exercent les éléments d'alliage sur les propriétés des aciers tient également à ce que certains de ces éléments se combinent au carbone pour donner des carbures simples ($Mn_3C$, $Cr_7C_3$) ou doubles [$(Fe, Cr)_3C$]. La présence de ces carbures à l'état d'inclusions finement dispersées dans l'acier exerce souvent une grande influence sur ses propriétés mécaniques et physico-chimiques.

D'après leur utilisation on subdivise les aciers en aciers de construction, aciers à outils et aciers spéciaux. Les *aciers de construction* servent à la fabrication de pièces de machines, de constructions et d'ouvrages divers. Ce sont ou des aciers au carbone ou des aciers alliés. Les aciers de construction doivent présenter une grande résistance mécanique et être plastiques, tout en étant aptes à la déformation par compression, à l'usinage et à la soudure. Les principaux éléments d'alliage des aciers de construction sont : le chrome (1 % environ), le nickel (1 à 4 %) et le manganèse (1 à 1,5 %).

Les *aciers à outils* sont des aciers au carbone et des aciers alliés possédant une grande dureté, une grande résistance mécanique et une bonne résistance à l'usure. On les utilise pour la fabrication des outils de coupe, des instruments de mesure et des matrices. La dureté requise est assurée par la présence du carbone (de 0,8 à 1,3 %). Le principal élément d'alliage des aciers à outils est le chrome ; parfois on y ajoute du tungstène et du vanadium. Un groupe spécial d'aciers à outils est celui des aciers à coupe rapide, conservant ses propriétés aux grandes vitesses d'usinage lorsque la température de la pointe atteint 600 à 700 °C. Les principaux éléments d'alliage des aciers rapides sont le chrome et le tungstène.

*Les aciers spéciaux.* Ce groupe comporte les aciers inoxydables, les aciers réfractaires, les aciers magnétiques et d'autres encore. Les aciers inoxydables résistent bien à la corrosion atmosphérique par l'humidité et à la corrosion par les acides dilués ; les aciers réfractaires résistent à la corrosion par les milieux

corrosifs à haute température. Les aciers réfractaires conservent de bonnes propriétés mécaniques lorsqu'on les porte à de hautes températures, ce qui est nécessaire lorsqu'il s'agit d'aubes de turbines à gaz, de pièces de moteurs à réaction et des missiles. Les principaux éléments d'alliage des aciers réfractaires sont: le chrome (15 à 20 %), le nickel (8 à 15 %) et le tungstène. Les aciers réfractaires sont des aciers austénitiques.

Les aciers magnétiques sont destinés à la fabrication des aimants permanents et des noyaux magnétiques fonctionnant dans des champs magnétiques alternatifs. Pour les aimants permanents on utilise des aciers à haut carbone alliés au chrome ou au tungstène. Ils se laissent facilement aimanter et conservent pendant longtemps leur induction rémanente. Les noyaux magnétiques des équipements électriques sont fabriqués en alliages de fer et de silicium à faible teneur en carbone (moins de 0,005 % de C). Ils possèdent un cycle d'hystérésis étroit et des pertes faibles.

Les propriétés des fontes sont bien différentes de celles des aciers. Les fontes sont peu malléables (dans les conditions usuelles elles ne sont pas forgeables), mais ont de bonnes propriétés de fonderie. Les fontes sont meilleur marché que les aciers.

Nous avons déjà indiqué (cf. § 238) que lors de la cristallisation de la fonte liquide, ainsi que pendant la décomposition de l'austénite, le carbone se sépare sous forme de cémentite. Mais dans ces conditions la cémentite est thermodynamiquement instable. Elle n'apparaît que parce que ses germes de cristallisation se forment plus facilement que les germes de graphite et leur croissance ne nécessite pas de grands trajets de migration des atomes. Si on refroidit lentement la fonte liquide, le carbone peut précipiter non sous forme de cémentite, mais sous forme de graphite. La formation du graphite est facilitée également par la présence dans la fonte liquide de petites particules d'impuretés (surtout de graphite).

Ainsi, suivant les conditions de sa solidification, la fonte renferme le carbone sous forme de cémentite, de graphite ou de leur mélange. La forme des précipités de graphite peut également varier.

Dans les *fontes blanches* tout le carbone se trouve à l'état de cémentite. Elles se caractérisent par une grande dureté et sont fragiles. Elles ont peu d'applications et on les produit surtout pour le convertissage en acier.

Dans les *fontes grises* le carbone se trouve à l'état de graphite ayant la forme de lamelles. Elles possèdent d'excellentes qualités de fonderie (basse température de cristallisation, fluidité à l'état liquide, faible retrait); c'est le principal matériau de fonderie. On l'utilise également en fonderie des bâtis de machines, de pistons, de cylindres. En plus du carbone, les fontes grises contiennent d'autres éléments dont les principaux sont le silicium et le manganèse. La majorité des fontes grises contiennent de 2,4 à 3,8 % de carbone, de 1 à 4 % de silicium et jusqu'à 1,4 % de manganèse.

Les *fontes à haute résistance* résultent de l'addition à la fonte liquide d'éléments comme le magnésium en présence desquels le graphite précipité prend une forme sphéroïdale. Le graphite sphéroïdal améliore les propriétés mécaniques de la fonte. On utilise les fontes à haute résistance pour la fabrication des vilebrequins, des plateaux de cylindres, des pièces de laminoirs, notamment des cylindres de laminage, des pompes et des vannes.

Les *fontes malléables* sont obtenues par chauffage de longue durée des pièces de fonderie en fonte blanche. On les utilise pour la fabrication de pièces soumises à des chocs ou à des vibrations (carter, pont arrière des automobiles). La plasticité et la résistance mécanique des fontes malléables sont dues à ce que le graphite s'y trouve à un état floconneux.

**242. Propriétés chimiques du fer et ses composés.** On prépare le fer pur par différents procédés dont les plus importants sont la décomposition thermique du fer-pentacarbonyle (cf. § 193) et l'électrolyse des solutions aqueuses de ses sels.

Exposé à l'air humide, le fer se recouvre de rouille, c'est-à-dire d'une couche brune d'oxyde de fer hydraté ; étant discontinue cette couche ne protège pas le fer contre une oxydation ultérieure. L'eau corrode rapidement le fer ; si cette corrosion s'effectue en présence d'oxygène en excès, il se forme des formes hydratées d'oxyde de fer (III) :

$$2Fe + {}^3/_2O_2 + nH_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O$$

S'il y a peu d'oxygène ou que l'aération soit mauvaise, il se forme l'oxyde mixte $Fe_3O_4$ ($FeO \cdot Fe_2O_3$) :

$$3Fe + 2O_2 + nH_2O = Fe_3O_4 \cdot nH_2O$$

Le fer se dissout dans l'acide chlorhydrique de toute concentration :

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \uparrow$$

Il se dissout aussi dans l'acide sulfurique dilué :

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 \uparrow$$

Dans les solutions concentrées d'acide sulfurique le fer est oxydé en fer (III) :

$$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 \uparrow + 6H_2O$$

Cependant, dans de l'acide sulfurique d'une concentration voisine de 100 %, le fer se passive et ne réagit pratiquement pas.

Dans les solutions diluées ou de concentrations moyennes d'acide nitrique le fer se dissout suivant l'équation :

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO \uparrow + 2H_2O$$

Lorsque la concentration de l'acide nitrique devient grande, la vitesse de dissolution du fer diminue, car il se passive.

Le fer forme deux séries de composés : les composés de fer (II) et les composés de fer (III). Les premiers correspondent à l'*oxyde de fer* (II) FeO et les seconds à l'*oxyde de fer* (III) $Fe_2O_3$. On connaît aussi les sels de l'*acide ferrique* $H_2FeO_4$ où le fer a un degré d'oxydation égal à +6.

*Composés de fer* (II). Les sels de fer (II) se forment par dissolution du fer dans des acides dilués, exception faite de l'acide nitrique. Le sel le plus important est le *sulfate de fer* (II) ou *vitriol vert* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ qui se présente sous forme de cristaux vert clair, solubles dans l'eau. Exposé à l'action de l'air, le sulfate de fer (II) devient déliquescent et s'oxyde en se transformant en un sel basique de fer (III) de couleur brune.

On prépare le sulfate de fer (II) par dissolution de copeaux d'acier dans de l'acide sulfurique à 20-30 % :

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2 \uparrow$$

On l'utilise comme pesticide, dans la fabrication de l'encre et des peintures minérales, en teinturerie.

Chauffé, le vitriol vert perd son eau et se transforme en une masse blanche de $FeSO_4$ anhydre. Au-dessus de 480 °C le sulfate de fer anhydre se décompose en libérant du bioxyde et du trioxyde de soufre ; le trioxyde de soufre forme avec l'humidité de l'air des vapeurs blanches d'acide sulfurique :

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 \uparrow + SO_3 \uparrow$$

Par réaction d'une solution d'un sel de fer (II) avec les alcalis il se forme un précipité blanc d'*hydroxyde de fer* (II) $Fe(OH)_2$ qui sous l'action de l'oxygène de l'air prend rapidement d'abord une coloration verdâtre, puis vire au brun en se transformant en hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_3$ :

$$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

On peut préparer l'*oxyde de fer* (II) FeO à l'état anhydre par réduction à 500 °C de l'oxyde de fer (III) par l'oxyde de carbone (II) (c'est une poudre noire qui s'oxyde rapidement) :

$$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$$

Les carbonates des métaux alcalins agissant sur les solutions des sels de fer (II) précipitent le *carbonate de fer* (II) $FeCO_3$ qui a une couleur blanche. Tout comme le carbonate de calcium, le carbonate de fer (II) se transforme sous l'action de l'eau contenant du $CO_2$ en un sel acide $Fe(HCO_3)_2$ qui est plus soluble. C'est ce sel que renferment les eaux minérales ferrugineuses.

Les sels de fer (II) se transforment facilement en sels de fer (III) sous l'action des oxydants tels que l'acide nitrique, le permanganate de potassium, le chlore, par exemple :

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Du fait de leur grande oxydabilité les sels de fer (II) sont souvent utilisés comme réducteurs.

*Composés de fer* (III). Le *chlorure de fer* (III) $FeCl_3$ se présente sous forme de cristaux brun foncé avec un reflet verdâtre. C'est une substance fortement hygroscopique ; par absorption de l'humidité de l'air elle se transforme en hydrates cristallins à différentes teneurs en eau ; ces hydrates sont déliquescents et ont une coloration brun orangé. En solution diluée $FeCl_3$ s'hydrolyse et donne des sels basiques. A l'état de vapeur $FeCl_3$ a une structure analogue à celle de

$AlCl_3$ (cf. § 218) et sa formule est $Fe_2Cl_6$. Les molécules $Fe_2Cl_6$ ne commencent à se dissocier que vers 500 °C.

On utilise le chlorure de fer (III) comme coagulant dans la purification de l'eau, comme catalyseur dans la synthèse organique et dans l'industrie textile.

Le *sulfate de fer* (III) $Fe_2(SO_4)_3$ forme des cristaux de couleur blanche qui étant très hygroscopiques sont déliquescents. On connaît l'hydrate $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ dont les cristaux ont une couleur jaune. En solution aqueuse le sulfate de fer (III) s'hydrolyse fortement. Il réagit avec les sulfates de métaux alcalins et d'ammonium en formant des sels doubles appelés aluns, par exemple l'*alun de fer et d'ammonium* $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ; ce sont des cristaux violets, solubles dans l'eau. Par calcination au-dessus de 500 °C le sulfate de fer (III) se décompose selon l'équation :

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3 \uparrow$$

Le sulfate de fer (III) est utilisé comme coagulant dans les opérations de purification de l'eau ainsi que pour le décapage des métaux. Une solution de $Fe_2(SO_4)_3$ dissout $Cu_2S$ et CuS en donnant du sulfate de cuivre (II) ; cette propriété est mise à profit dans l'hydrométallurgie du cuivre.

Sous l'action des alcalis les solutions des sels de fer (III) forment un précipité rouge-brun d'*hydroxyde de fer* (III) $Fe(OH)_3$ qui est insoluble dans un excès d'alcali.

L'hydroxyde de fer (III) est une base plus faible que l'hydroxyde de fer (II) ; cela ressort du fait que les sels de fer (III) s'hydrolysent fortement et que $Fe(OH)_3$ ne donne pas de sels par réaction avec des acides faibles (par exemple les acides carbonique et sulfhydrique). La couleur des sels de fer (III) s'explique par leur hydrolyse ; bien que l'ion $Fe^{3+}$ soit presque incolore, les solutions qui le contiennent ont une couleur jaune brunâtre qui est due à la présence d'ions hydroxyles ou de molécules $Fe(OH)_3$ qui se forment par hydrolyse :

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$$

$$FeOH^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+ + H^+$$

$$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + H^+$$

Au chauffage la couleur devient plus foncée et s'éclaircit par addition d'acides, car l'hydrolyse rétrograde alors.

A la calcination l'hydroxyde de fer (III) perd de l'eau et se transforme en *oxyde de fer* (III) $Fe_2O_3$. L'oxyde de fer (III) existe à l'état naturel sous forme d'hématite rouge que l'on utilise comme peinture brune, le *minium de fer*.

Pour différencier les sels de fer (III) et de fer (II) on utilise leurs réactions avec le rhodanate (thiocyanate) de potassium KSCN ou le rhodanate d'ammonium $NH_4SCN$. Les solutions du rhodanate de potassium contiennent des ions incolores $SCN^-$ qui en se combinant

aux ions $Fe^{3+}$ donnent du rhodanate de fer (III) $Fe(SCN)_3$ qui est peu dissocié et a une couleur rouge sang. En présence d'ions $Fe^{2+}$ la solution reste incolore.

*Les composés cyanés de fer.* Sous l'action des cyanures solubles, le cyanure de potassium par exemple, il se forme dans les solutions des sels de fer (II) un précipité blanc de cyanure de fer (II):

$$Fe^{2+} + 2CN^- = Fe(CN)_2 \downarrow$$

Ce précipité se dissout dans un excès de cyanure de potassium avec formation du sel complexe $K_4[Fe(CN)_6]$ — le ferrocyanure de potassium

$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4[Fe(CN)_6]$$

ou

$$Fe(CN)_2 + 4CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Le *ferrocyanure de potassium* $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ forme de grands cristaux prismatiques de couleur jaune pâle. Par dissolution dans l'eau ce sel se dissocie en formant des ions potassium et des ions complexes $[Fe(CN)_6]^{4-}$ qui sont très stables. Ces solutions ne contiennent pratiquement pas d'ions $Fe^{2+}$ et les réactions caractéristiques du fer (II) ne peuvent donc se manifester.

Le ferrocyanure de potassium est un réactif très sensible pour déceler la présence d'ions $Fe^{3+}$, car les ions $[Fe(CN)_6]^{4-}$ forment par interaction avec les ions $Fe^{3+}$ le ferrocyanure de fer (III) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ qui est insoluble dans l'eau et a une couleur bleue caractéristique (*bleu de Berlin*):

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Le bleu de Berlin est utilisé comme peinture.

Si on fait agir le chlore ou le brome sur une solution de ferrocyanure de potassium, l'anion s'oxyde en $[Fe(CN)_6]^{3-}$:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + Cl_2 = 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2Cl^-$$

Le sel $K_3[Fe(CN)_6]$ qui s'appelle le *ferricyanure de potassium* forme des cristaux anhydres de couleur rouge.

Si on fait agir du ferricyanure de potassium sur une solution d'un sel de fer (II), on obtient un précipité de ferricyanure de fer (II) (*bleu de Turnbull*) dont l'aspect rappelle le bleu de Berlin, mais dont la composition est différente *:

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

Avec les sels de fer (III) le ferricyanure de potassium donne une solution vert sale.

Dans la majorité des autres composés complexes, la coordinence du fer (II) et du fer (III) est égale à 6.

---

* Certaines données récentes témoignent que le bleu de Berlin et le bleu de Turnbull sont un seul et même composé.

*Les ferrites.* Si on fond ensemble l'oxyde de fer (III) avec du carbonate de sodium ou de potassium, on obtient des ferrites qui sont les sels de l'*acide ferreux* $HFeO_2$ qui n'a pu être isolé, par exemple le ferrite de sodium $NaFeO_2$:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2\uparrow$$

En technique on désigne par ferrites les produits que l'on obtient par frittage des poudres d'oxyde de fer (III) et d'oxydes de certains métaux bivalents, par exemple de nickel, de zinc et de manganèse. Le frittage s'effectue à 1000-1400 °C. Les ferrites possèdent d'intéressantes propriétés magnétiques et une grande résistivité électrique, ce qui rend les pertes électriques faibles. Les ferrites sont largement utilisés en technique des télécommunications, des ordinateurs, en automatique et en télémécanique.

*Composés de fer* (VI). Si on chauffe des copeaux d'acier ou l'oxyde de fer (III) avec un mélange de nitrate et d'hydroxyde de potassium, on obtient une masse renfermant du *ferrate de potassium* $K_2FeO_4$ qui est le sel de l'*acide ferrique* $H_2FeO_4$:

$$Fe_2O_3 + 4KOH + 3KNO_3 = 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

$$\begin{array}{rl} \overset{+III}{2Fe} = \overset{+VI}{2Fe} + 6e^- & \Big| 1 \\ \overset{+V}{N} + 2e^- = \overset{+III}{N} & \Big| 3 \end{array}$$

En dissolvant cette masse dans l'eau on obtient une solution rouge violacé qui par réaction avec le chlorure de baryum précipite du *ferrate de baryum* $BaFeO_4$ insoluble dans l'eau.

Tous les ferrates sont des oxydants énergiques (plus énergiques que les permanganates). Ni l'acide ferrique $H_2FeO_4$ correspondant aux ferrates, ni son anhydride $FeO_3$ n'ont pu être isolés.

*Le fer-carbonyle.* Le fer forme avec l'oxyde de carbone des composés volatils portant le nom de fer-carbonyle. Le *fer-pentacarbonyle* $Fe(CO)_5$ est un liquide jaunâtre qui bout à 105 °C, qui est insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques. On prépare $Fe(CO)_5$ en faisant passer un courant de CO sous une pression de 10 MPa au-dessus de la poudre de fer chauffée à 150-200 °C. Les impuretés contenues dans le fer ne réagissant pas avec CO, le produit obtenu est très pur. En chauffant le fer-pentacarbonyle sous vide, il se décompose en fer et oxyde de carbone ; c'est la base du procédé de préparation du fer pur pulvérulent dit *fer-carbonyle.*

La nature des liaisons chimiques dans la molécule $Fe(CO)_5$ a été précisée au § 156.

**243. Le cobalt.** Le cobalt est peu répandu à l'état naturel, sa teneur dans l'écorce terrestre n'est que de 0,004 % (en masse). Le plus souvent il existe à l'état de composés avec l'arsenic sous forme de minéraux : le *speiss de cobalt* $CoAs_2$ et la *cobaltine* CoAsS.

Le cobalt est un métal dur mais ductile qui par son éclat ressemble au fer. C'est un métal ferromagnétique. L'air et l'eau ne l'affectent pas. Dans les acides dilués il se dissout plus difficilement que le fer.

Le cobalt est surtout utilisé comme élément d'alliage dans les alliages réfractaires et résistant à chaud, dans les alliages pour aimants permanents et à outils. L'alliage réfractaire portant le nom de *Vitallium* contient 65 % de Co, 28 % de Cr, 3 % de W et 40 % de Mo. Cet alliage conserve une grande résistance mécanique et ne subit pas de corrosion même à 800-850 °C. Les alliages durs *stellites* contenant 40 à 60 % de Co, 20 à 35 % de Cr, 5 à 20 % de W et 1 à 2 % de C

sont utilisés pour la fabrication d'outils de coupe. Le cobalt entre dans la composition des cermets (voir § 229). Les composés de cobalt confèrent aux verres une coloration bleue (par suite de la formation du silicate de cobalt). Un tel verre réduit en poudre est utilisé comme peinture connue sous le nom de bleu de cobalt. L'isotope radioactif $^{60}Co$ est utilisé en médecine comme source de rayonnement $\gamma$ (« canon au cobalt »).

Le cobalt forme deux oxydes : l'*oxyde de cobalt* (II) CoO et l'*oxyde de cobalt* (III) $Co_2O_3$ auxquels correspondent les hydroxydes $Co(OH)_2$ et $Co(OH)_3$. A ces composés correspondent deux séries de sels, bien que les sels de cobalt (III) soient instables et se transforment facilement en sels de cobalt (II). On connaît aussi l'oxyde mixte $Co_3O_4$ (ou $CoO \cdot Co_2O_3$).

A l'état anhydre, les sels de cobalt (II) sont de couleur bleue, tandis que leurs hydrates cristallins et leurs solutions sont roses ; par exemple, le *chlorure de cobalt* (II) forme des cristaux de couleur rose répondant à la formule $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Un papier filtre imprégné de ce sel et séché peut servir d'hygroscope, car suivant l'humidité de l'air il se colore en bleu ou en rose.

On prépare l'*hydroxyde de cobalt* (II) $Co(OH)_2$ par réaction des solutions des sels de cobalt (II) avec un alcali. On voit apparaître d'abord un précipité bleu du sel basique qui se transforme par ébullition en hydroxyde $Co(OH)_2$ de couleur rose ; par calcination de cet hydroxyde on obtient l'oxyde de cobalt (II) CoO de couleur gris-vert.

Les composés de cobalt (II) sont plus difficilement oxydables que les composés de fer (II) ; ainsi l'hydroxyde de cobalt (II) s'oxyde à l'air en *hydroxyde de cobalt* (III) $Co(OH)_3$ (de couleur brune) beaucoup plus lentement que ne le font les hydroxydes de fer. Cette transformation devient rapide en présence d'oxydants énergiques tels que l'hypochlorite de sodium :

$$2Co(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Co(OH)_3 + NaCl$$

En faisant agir sur l'hydroxyde de cobalt (III) un oxyacide on obtient un sel de cobalt (II) au lieu d'un sel de cobalt (III) et de l'oxygène, par exemple

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 = 4CoSO_4 + 10H_2O + O_2 \uparrow$$

L'hydroxyde de cobalt (III) libère le chlore de l'acide chlorhydrique :

$$2Co(OH)_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + Cl_2 \uparrow + 6H_2O$$

Ces exemples montrent bien que les composés de cobalt (III) sont moins stables que les composés de fer (III) et sont des oxydants plus énergiques.

Le cobalt (III) a une tendance marquée à former des complexes. Les composés complexes de cobalt (II), eux, sont fort instables.

Dans les sels complexes le cobalt peut faire partie aussi bien du cation que de l'anion, par exemple $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ et $K_3[Co(NO_2)_6]$. La coordinence est égale à six.

**244. Le nickel.** Tout comme le cobalt, le nickel existe à l'état naturel surtout sous forme de composés avec l'arsenic ou le soufre; on connaît, par exemple, les minéraux constitués par NiAs (la niccolite), par NiAsS (la gersdorffite), etc. L'écorce terrestre contient plus de nickel que de cobalt [0,01 % (en masse) environ].

Le nickel est un métal argenté avec des reflets tirant sur le jaune, de très grande dureté; il peut prendre un beau poli et a des propriétés ferromagnétiques. Il résiste bien à la corrosion atmosphérique, par l'eau, par les alcalis et par différents acides. Il se dissout rapidement dans l'acide nitrique. La stabilité chimique du nickel est déterminée par son aptitude à la passivation résultant de la formation à sa surface de couches d'oxyde ayant d'excellentes propriétés protectrices.

La majeure partie du nickel produit est utilisée pour la fabrication d'alliages avec le fer, le cuivre, le zinc, etc. L'addition de nickel aux aciers rehausse leur ductilité et leur résistance à la corrosion. On peut subdiviser les alliages à base de nickel en alliages réfractaires, magnétiques et spéciaux. Les alliages de nickel résistant à la chaleur sont utilisés pour la construction de turbines et de moteurs à réaction où la température atteint 850 à 900 °C. Les alliages à base de fer ne supportent pas une telle température. Les alliages réfractaires les plus importants sont: le *Nimonic*, *l'Inconel*, le *Hastelloy*; ces alliages renferment plus de 60 % de nickel, 15 à 20 % de chrome et différents autres éléments d'alliage. On fabrique également des alliages réfractaires métallocéramiques où le nickel sert de liant et qui supportent des échauffements jusqu'à 1100 °C. Les alliages *Nichrome* sont largement utilisés comme éléments chauffants dans les fours à résistance; ils contiennent 80 % de nickel et 20 % de chrome.

Dans le groupe des alliages ferromagnétiques citons le *Permalloy* contenant 78,5 % de nickel et 21,5 % de fer. Cet alliage possède une très grande perméabilité initiale et acquiert donc une très grande induction dans des champs magnétiques faibles. Parmi les alliages spéciaux à base de nickel citons d'abord le *Monel* (alliage de nickel avec 30 % de cuivre) qui est utilisé dans la construction d'équipements chimiques pour la raison qu'il a des propriétés mécaniques supérieures à celles du nickel et présente une aussi bonne résistance à la corrosion. La *Nickéline* et le *Constantan* sont aussi des alliages nickel-cuivre dont la grande résistivité électrique ne varie que très peu avec la température; on les utilise dans la construction d'appareils de mesure électriques. L'*Invar* (36 % de Ni, 64 % de Fe) jouit de la propriété d'avoir un coefficient de dilatation voisin de zéro jusqu'à 100 °C; on l'utilise dans la construction radioélectrique et

d'équipements chimiques. L'alliage nickel-fer appelé *Platinite* a un coefficient de dilatation thermique voisin de celui du verre et sert à la fabrication d'amenées de courant soudées dans le verre.

Une certaine quantité de nickel est consommée pour le revêtement d'autres métaux. Le nickel finement divisé sert de catalyseur de différentes réactions chimiques industrielles. On fabrique de la vaisselle chimique en nickel pur.

Les composés de nickel ressemblent beaucoup aux composés de cobalt. On connaît deux oxydes de nickel — l'*oxyde de nickel* (II) NiO et l'*oxyde de nickel* (III) $Ni_2O_3$ et les bases correspondantes. On connaît seulement des sels de nickel où il a un degré d'oxydation égal à +2.

L'*hydroxyde de nickel* (II) $Ni(OH)_2$ apparaît sous forme d'un dépôt de couleur vert pâle par réaction des alcalis avec les solutions des sels de nickel. Au chauffage il perd de l'eau et se transforme en oxyde de nickel (II) NiO de couleur gris verdâtre.

A la différence des hydroxydes de fer (II) et de cobalt (II) l'hydroxyde de nickel (II) ne se laisse pas oxyder par l'oxygène de l'air. Les composés de nickel (II) sont moins oxydables que les composés de fer et de cobalt.

La plupart des sels de nickel sont colorés en vert. C'est le sulfate de nickel $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ qui trouve le plus d'applications; il se présente sous forme de beaux cristaux de couleur émeraude.

L'*hydroxyde de nickel* (III) $Ni(OH)_3$ est brun foncé et s'obtient par réaction des alcalis avec les sels de nickel en présence d'oxydants énergiques. Il a des propriétés analogues à celles de l'hydroxyde de cobalt (III) mais ses propriétés oxydantes sont encore plus marquées.

Le nickel (II) forme de nombreux sels complexes.

Il se combine à l'oxyde de carbone en donnant le *nickel-carbonyle* $Ni(CO)_4$ qui se décompose à chaud en libérant le nickel. La formation et la dissociation thermique du nickel-carbonyle sont mises à profit pour l'extraction du nickel de ses minerais ainsi que pour la préparation du nickel pur.

L'oxyde de nickel (III) est le composé qui présente la plus grande importance pratique du fait de son utilisation dans la fabrication des accumulateurs alcalins cadmium-nickel et fer-nickel.

*Accumulateurs alcalins cadmium-nickel et fer-nickel.* Ces deux types d'accumulateurs présentent de nombreuses similitudes; leur principale différence réside dans la nature du matériau utilisé pour les plaques des électrodes négatives; dans les accumulateurs Cd-Ni elles sont en cadmium et dans les accumulateurs Fe-Ni elles sont en fer. Les plus utilisés sont les accumulateurs Cd-Ni.

Les accumulateurs alcalins ont généralement des électrodes lamellaires. La masse active est contenue dans des boîtiers perforés de faible épaisseur. La masse active des plaques positives d'un accumulateur chargé est constituée par de l'oxyde de nickel (III) hydraté: $Ni_2O_3 \cdot H_2O$ ou NiOOH. Elle contient encore du graphite qui a pour fonction d'accroître la conductibilité électrique. La masse active des électrodes négatives des accumulateurs Cd-Ni est constituée par un mélange de cadmium spongieux et de poudre de fer; dans les accumula-

teurs Fe-Ni ces électrodes sont constituées par de la poudre de fer réduit. L'électrolyte est une solution d'hydroxyde de potassium additionné d'une petite quantité de LiOH.

Examinons les processus qui se produisent lorsque l'accumulateur Cd-Ni débite. Au cours de la décharge le cadmium s'oxyde

$$Cd + 2OH^- = Cd(OH)_2 + 2e^-$$

et NiOOH est réduit

$$2NiOOH + 2H_2O + 2e^- = 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$$

Dans le circuit extérieur les électrons vont de l'électrode de cadmium à l'électrode de nickel. L'électrode de cadmium sert d'anode et porte une charge négative et l'électrode de nickel sert de cathode et porte une charge positive.

La réaction globale qui s'effectue dans un accumulateur Cd-Ni en fonctionnement est décrite par l'équation résultant de la sommation des deux équations ci-dessus:

$$2NiOOH + 2H_2O + Cd = 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$$

La f.é.m. de l'accumulateur Cd-Ni à pleine charge est d'environ 1,4 V. A mesure qu'il débite, la tension aux bornes de l'accumulateur diminue; lorsqu'elle atteint 1 V, on doit recharger l'accumulateur.

Pendant la charge de l'accumulateur les processus électrochimiques s'inversent. Sur l'électrode de cadmium le métal subit une réduction

$$Cd(OH)_2 + 2e^- = Cd + 2OH^-$$

et sur l'électrode de nickel l'hydroxyde de nickel (II) est oxydé:

$$2Ni(OH)_2 + 2OH^- = 2NiOOH + 2H_2O + 2e^-$$

La réaction de charge globale est

$$2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2 = 2NiOOH + 2H_2O + Cd$$

### Les métaux de la famille du platine

**245. Caractéristique générale des métaux de la famille du platine.** Par le nom générique de métaux du sous-groupe du platine on entend les éléments de la deuxième et de la troisième triade du groupe VIII de la classification périodique: *ruthénium*, *rhodium*, *palladium*, *osmium*, *iridium* et *platine*. Ce sont des métaux assez rares dont les propriétés présentent des similitudes, de sorte que leur séparation se heurte à des difficultés.

Dans la nature on ne les trouve qu'à l'état natif, généralement mélangés les uns aux autres; on ne les trouve jamais dans les minerais de fer.

Comme ces métaux sont dispersés parmi les roches les plus diverses, l'humanité ne les connaît que depuis peu. En 1748, on décela le platine, puis au début du XIX$^{e}$ siècle on découvrit le palladium, l'osmium, le rhodium et l'iridium. Le ruthénium ne fut découvert qu'en 1844 par K. K. Klaus, professeur à l'Université de Kazan' (Ruthenia — Russie).

Certaines propriétés de ces métaux sont consignées dans le tableau 43.

*Tableau 43*

**Propriétés des métaux de la famille du platine**

| | Ru | Rh | Pd | Os | Ir | Pt |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Rayon de l'atome, nm | 0,134 | 0,134 | 0,137 | 0,135 | 0,135 | 0,138 |
| Energie d'ionisation | | | | | | |
| $E \rightarrow E^+$, eV | 7,37 | 7,46 | 8,34 | 8,5 | 9,1 | 8,9 |
| $E^+ \rightarrow E^{2+}$, eV | 16,8 | 18,1 | 19,4 | 17 | 17 | 18,6 |
| Rayon de l'ion $E^{2+}$, nm | 0,085 | ... | 0,088 | ... | ... | 0,090 |
| Valeur standard de l'enthalpie d'atomisation du métal à 25 °C, kJ par mole d'atomes | 657 | 556 | 372 | 790 | 669 | 566 |
| Densité, g/cm$^3$ | 12,4 | 12,4 | 12,0 | 22,5 | 22,4 | 21,5 |
| Température de fusion, °C | 2250 | 1960 | 1554 | 3030 | 2450 | 1769 |
| Température d'ébullition, °C | 4200 | 3700 | 2940 | 5000 | 4400 | 3800 |

Tous ces métaux ont une faible activité chimique et résistent bien aux actions chimiques. Certains d'entre eux sont insolubles et dans les acides et dans l'eau régale.

Le ruthénium, le rhodium, l'osmium et l'iridium sont des métaux à hauts points du fusion. Bien que rares et fort coûteux, ces métaux trouvent à côté du platine de nombreuses applications pratiques dont le nombre ne cesse de croître.

Dans leurs composés les métaux de la famille du platine peuvent avoir différents degrés d'oxydation dont le plus fréquent est +4. Pour l'osmium et le ruthénium on connaît aussi beaucoup de composés où ils ont un degré d'oxydation égal à +8.

L'*oxyde d'osmium* (VIII) ou *tétraoxyde d'osmium* $OsO_4$ est l'oxyde le plus stable de cet élément. Il se forme lentement à la surface de l'osmium exposé à l'air; il forme des cristaux jaune pâle fondant à 41 °C. Les vapeurs de $OsO_4$ ont une odeur âcre et sont fort toxiques.

Le tétraoxyde d'osmium est assez soluble dans l'eau; ses solutions ne témoignent pas de propriétés acides par le test du papier tournesol. Cependant L. A. Tchougaev a démontré en 1918 que par réaction avec des alcalis forts, $OsO_4$ forme des composés complexes peu stables.

Etant un oxydant énergique, $OsO_4$ réagit violemment avec les composés organiques et se réduit à l'état de $OsO_2$ de couleur noire. Cette propriété est mise à profit pour colorer des préparations microscopiques.

L'*oxyde de ruthénium* (VIII) ou *tétraoxyde de ruthénium* $RuO_4$ se présente sous forme de cristaux jaune d'or, d'une grande dureté, fondant à 25,4 °C et solubles dans l'eau. $RuO_4$ est beaucoup moins stable que $OsO_4$ et à 108 °C environ (donc au-dessous de son point

d'ébullition) il se décompose en détonant en $RuO_2$ et en oxygène.

Le *fluorure d'osmium* (VIII) ou *octafluorure d'osmium* $OsF_8$ s'obtient par combinaison directe à 250 °C de l'osmium et du fluor; il apparaît sous forme de vapeurs incolores qui au refroidissement se condensent en cristaux de couleur jaune citron, fondant à —34,4 °C.

L'octafluorure d'osmium manifeste des propriétés oxydantes. L'eau le décompose en tétraoxyde d'osmium et en hydrogène fluoré:

$$OsF_8 + 4H_2O = OsO_4 + 8HF$$

Tous les métaux de la famille du platine sont aptes à former des complexes.

**246. Le platine.** A l'état naturel le platine se trouve comme l'or en des alluvions constituées par de petites pépites, contenant toujours de petites quantités d'autres métaux de la famille. L'écorce terrestre en contient $5 \cdot 10^{-9}$ % (en masse) environ.

Le platine est un métal brillant, de couleur blanche, malléable, ne s'altérant pas à l'air même à la calcination. Les acides ne l'attaquent pas, mais il se dissout dans l'eau régale, bien que beaucoup plus lentement que l'or.

Par suite de sa température de fusion élevée et de sa résistance à l'attaque chimique, le platine sert à fabriquer la vaisselle de laboratoire: creusets, nacelles, bassines, spatules, etc.

Dans l'industrie chimique on l'utilise pour la construction de pièces d'équipement résistant à la corrosion. Dans différents procédés électrochimiques industriels on utilise des électrodes en platine (par exemple pour la fabrication de l'acide persulfurique, des perchlorates, des perborates). Le platine est largement utilisé comme catalyseur, surtout dans les réactions d'oxydoréduction. Ce fut le premier catalyseur hétérogène connu dès le début du XIX$^e$ siècle. Actuellement les catalyseurs de platine sont mis en œuvre dans la fabrication des acides sulfurique et nitrique, pour l'élimination de l'oxygène contenu dans l'hydrogène, etc. On fabrique des éléments chauffants en platine pour les fours électriques et des dispositifs pour la mesure des hautes températures (thermomètres à résistance et couples thermo-électriques). A l'état finement dispersé le platine dissout de grandes quantités d'hydrogène et d'oxygène. Son aptitude à dissoudre l'hydrogène est mise à profit dans l'électrode à hydrogène (cf. § 99).

Dans la majorité de ses composés le platine figure avec un degré d'oxydation égal à +2 ou à +4. Dans les deux cas le platine est particulièrement apte à former des complexes; pour la pratique ce sont surtout les composés de platine (IV) qui comptent.

Lorsqu'on dissout le platine dans l'eau régale, on obtient de l'*acide platichlorhydrique* $H_2[PtCl_6]$; par évaporation de la solution cet acide cristallise sous forme de cristaux rouge foncé de formule

$H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$. Comme le sel de potassium de cet acide est l'un des moins solubles de tous les sels de potassium, on l'utilise en chimie analytique pour déceler le potassium.

Si on chauffe à 360 °C l'acide platichlorhydrique dans un courant de chlore, il se décompose en dégageant de l'hydrogène chloré et en donnant du *chlorure de platine* (IV) $PtCl_4$.

Si on ajoute à une solution de $H_2[PtCl_6]$ une solution d'alcali, on provoque la formation d'un précipité brun de $Pt(OH)_4$. Cette substance est désignée sous le nom d'*acide platinique* parce qu'en la dissolvant dans un excès d'alcali, on obtient un sel. On connaît aussi l'*oxyde de platine* (IV) $PtO_2$.

Le *chlorure de platine* (II) $PtCl_2$ peut être préparé en faisant passer un courant de chlore au-dessus du platine finement divisé. Ce chlorure a une couleur verdâtre et est insoluble dans l'eau.

Parmi les composés complexes du platine (II) nous citerons les sels de l'*acide tétracyano* (II) *platinique* $H_2[Pt(CN)_4]$. Le sel de baryum $Ba[Pt(CN)_4]$ irradié par des rayons ultraviolets ou des rayons X devient fluorescent. On l'utilise pour la fabrication d'écrans fluorescents pour la radiologie.

**247. Le palladium et l'iridium.** Le *palladium* est un métal blanc argenté, le plus léger, le plus malléable et le moins dur des métaux de la famille du platine. Il se distingue par son aptitude à absorber d'énormes quantités d'hydrogène (jusqu'à 900 volumes d'hydrogène par volume de palladium) ; tout en conservant son aspect métallique, il augmente en volume, devient fragile et se fendille aisément. L'hydrogène absorbé se trouve probablement dans un état proche de l'état atomique et manifeste une grande activité chimique. Une lame de palladium saturée en hydrogène fait passer le chlore, le brome et l'iode à l'état d'halogénures, réduit les sels de fer (III) à l'état de sels de fer (II), les sels de Hg (II) à l'état de sels de Hg (I), le bioxyde de soufre en hydrogène sulfuré.

Le palladium sert à fabriquer certains types de vaisselle de laboratoire ainsi qu'à la séparation des isotopes de l'hydrogène. Les alliages palladium-argent sont utilisés en technique des télécommunications, notamment pour la fabrication des contacts. Dans les régulateurs de température et pour la fabrication de couples thermoélectriques on utilise des alliages de palladium avec de l'or, du platine ou du rhodium. Certains alliages de palladium trouvent des applications en orfèvrerie et dans l'art dentaire.

Un mince dépôt de palladium sur de l'amiante, sur de la porcelaine et d'autres supports constitue un catalyseur des réactions d'oxydoréduction. Cette propriété est mise à profit pour les travaux de laboratoire et dans l'industrie de la synthèse organique. On utilise le catalyseur au palladium pour éliminer les traces d'oxygène dans l'hydrogène ou les traces d'hydrogène dans l'oxygène.

De tous les métaux de la famille du platine, le palladium se distingue par une plus grande activité chimique. Porté au rouge il se combine à l'oxygène en donnant l'oxyde PdO ; il est soluble dans l'acide nitrique, l'acide sulfurique concentré et chaud, et enfin dans l'eau régale.

Comme le platine, le palladium affectionne les degrés d'oxydation +2 et +4 ; les composés de palladium (II) sont les plus stables. La plupart des sels de palladium sont solubles dans l'eau et s'hydrolysent fortement en solution. Le *chlorure de palladium* (II) $PdCl_2$ en solution se laisse réduire à l'état de métal par certains réducteurs gazeux tels que CO ; cette réaction est mise à profit pour déceler la présence de CO dans les mélanges gazeux. Il sert de catalyseur de certaines réactions d'oxydoréduction.

L'*iridium* a une température de fusion plus élevée que le platine et il résiste encore mieux que celui-ci à différents agents chimiques. Ni les acides individuels ni l'eau régale ne l'attaquent. Sa dureté est beaucoup plus grande que celle du platine.

L'iridium pur est utilisé pour la fabrication d'instruments scientifiques spéciaux. Pour ces mêmes objectifs on utilise des alliages de 90 % de Pt et 10 % de Ir. Les étalons internationaux — le mètre et le kilogramme ont été fabriqués en cet alliage.

# CONCLUSION

La chimie qui ne commença à se constituer en tant que discipline scientifique qu'il y a 200 ans se développa avec les autres sciences de la Nature pendant plusieurs siècles.

La Chimie est une des principales sciences de la Nature. Son objet se précisa tout au long de la longue lutte que mena l'Humanité pour s'approprier les matériaux et les sources d'énergie; tout au début on se contentait d'utiliser, directement ou après traitement mécanique, les matières premières naturelles; plus tard, ayant appris à préparer de nouveaux produits, de nouvelles substances et de nouveaux matériaux qui non seulement reproduisaient les produits naturels, mais qui s'en distinguaient par de nouvelles propriétés, on assista à une extension du contenu de la Chimie.

Les progrès de la Chimie ont été remarquables. La gamme de ses produits s'étend aujourd'hui de la fabrication du verre, du ciment, de la poudre à canon, du papier, des peintures et des diamants artificiels à celle des caoutchoucs stéréoréguliers, des composés semiconducteurs et d'autres matériaux sans lesquels la technique moderne n'existerait pas. Ces progrès déterminèrent la place qu'occupe aujourd'hui la Chimie dans l'industrie et la vie domestique, sa contribution à une conception scientifique du monde, à la chimisation des économies nationales et son rôle dans l'enseignement.

248. **Importance de la chimie pour l'industrie, l'argiculture et la vie domestique.** Lorsqu'on désigne les différentes périodes historiques par « âge de la pierre », « âge du bronze », « âge du fer », on caractérise implicitement le rôle que joua la Chimie dans le développement de notre civilisation. A l'âge de la pierre l'homme utilisait des outils fabriqués avec des matériaux naturels, à l'« âge du bronze », les outils étaient déjà fabriqués avec des matériaux artificiels, ayant subi des transformations chimiques. L'« âge du fer » imposa la recherche de nouveaux procédés de fabrication et de traitement des métaux; l'« âge de l'électricité » dut faire appel à de nouveaux matériaux conducteurs, isolants, semiconducteurs et magnétiques. Notre âge, celui des techniques atomiques et spatiales, met en œuvre une multitude de nouvelles substances et de nouveaux matériaux dont les propriétés se conservent à de très basses ou à de très hautes températures et sous l'action des radiations de grande

intensité. En fait aucune innovation technique importante ne peut se passer des apports de la chimie.

Il est impossible de se figurer qu'un domaine quelconque de la technique moderne — radioélectronique, énergétique atomique, astronautique, calcul automatique, cinématographie, télévision, puisse se passer de matériaux et de pièces détachées fabriqués par des procédés chimiques.

L'agriculture est tout aussi tributaire des produits de l'industrie chimique. Rien qu'en 1977, l'agriculture de l'U.R.S.S. a absorbé près de 100 millions de tonnes d'engrais minéraux. On produit en outre un grand nombre d'insecticides, de fongicides, de défoliants, etc. Leur utilisation est une des conditions d'une agriculture florissante.

Les produits chimiques utilisés à des fins domestiques connaissent aussi une grande extension. Pour donner une idée de l'importance qu'ils ont pris dans notre vie quotidienne, il suffit de se rappeler tous les produits utilisés: objets en matières plastiques et en fibres synthétiques, détergents, colorants, parfumerie, etc.

Toutes les branches des économies nationales utilisent les produits de l'industrie chimique. C'est ainsi, qu'actuellement, près de 60 % des substances produites par l'industrie chimique sont consommés par l'industrie lourde et les transports, 10 % par l'industrie légère, 20 % par l'agriculture et 10 % par les autres branches.

L'importance toujours croissante de la Chimie dans l'industrie, l'agriculture et la vie domestique tient aux facteurs suivants. En premier lieu le traitement chimique des matières premières naturelles qui s'est substitué à leur traitement mécanique a permis de produire des matériaux ayant des propriétés que ne possédaient pas les matériaux naturels. L'assortiment de matières premières utilisables s'en est trouvé étendu et la mise en œuvre de matières premières peu coûteuses a permis d'abaisser le prix des produits fabriqués. Ainsi, par exemple, les colorants organiques que l'on extrayait il y a à peine un siècle des végétaux et qui étaient de ce fait fort coûteux, sont fabriqués aujourd'hui à faible prix par l'industrie chimique.

La technologie chimique moderne permet de préparer des substances ayant un ensemble de propriétés que l'on ne trouve pas dans les substances naturelles. Citons, à titre d'exemple, les matériaux en polymères synthétiques qui joignent la solidité de l'acier à la transparence du verre, la légèreté du liège à la flexibilité des fibres naturelles. Ces matériaux sont mis en œuvre dans les nouveaux domaines techniques ou bien se substituent à d'autres matériaux souvent plus coûteux.

Enfin, à la différence des traitements mécaniques, les méthodes chimiques de traitement des matières premières assurent l'utilisation rationnelle non seulement des substances principales mais

aussi des déchets de la production. Déjà, en son temps. K. Marx affirmait dans « Le Capital » que le développement de la Chimie « non seulement multiplie le nombre des substances utiles, et le nombre des applications des substances déjà connues » mais encore ouvre la voie à « la réutilisation des rebuts de la production et de la consommation en les réintégrant dans le cycle du processus de reproduction, créant ainsi des matériaux d'un nouveau capital, sans investissement préalable ».

Du fait de la nature du procédé chimique de traitement des matières premières, le développement de la chimie contribua à un accroissement de l'efficacité et du rendement économique de la production sociale; aussi le rôle déterminant de la Chimie ne cesse de croître dans toutes les branches de l'économie nationale, il en va de même pour le nombre et le volume des produits de l'industrie chimique.

**249. Emploi généralisé des procédés chimiques dans l'économie nationale et protection de l'environnement.** Dans plusieurs pays européens, puis aux U.S.A., l'industrie chimique prit son essor dès la première moitié du XIX$^{e}$ siècle.

En Russie tsariste l'industrie chimique n'existait pas. bien que des chimistes russes aient apporté une contribution notable au développement de plusieurs secteurs de la chimie et de la technologie.

La révolution socialiste d'Octobre de 1917 favorisa un rapide essor de l'industrie chimique. Le plan GOELRO élaboré par V. I. Lénine prévoyait à côté de l'électrification du pays, l'emploi de procédés chimiques dans l'agriculture. Le troisième plan quinquennal qui commença en 1939 devait être consacré à un intense développement de l'industrie chimique et à l'emploi généralisé des procédés chimiques dans toutes les branches industrielles. Les premières réalisations de l'industrie chimique soviétique furent la mise au point d'un procédé de fabrication du caoutchouc synthétique, la fabrication du verre d'optique, de l'aluminium, des matières plastiques et des engrais. En 1941, le niveau de la production chimique de l'U.R.S.S. dépassait de 20 fois le niveau d'avant la révolution.

Dans les années d'après-guerre, des mesures furent prises pour assurer un nouveau développement de la science chimique et de l'industrie.

« Les principales directives de développement de l'économie nationale de l'U.R.S.S. pour les années 1976-1980 » adoptées par le XXV$^{e}$ Congrès du P.C.U.S., fixaient, pour l'ensemble de la production industrielle, un taux de croissance de 35 à 39 %, tandis que pour les industries chimique et pétrochimique ce taux devait atteindre 60 à 65%. Le volume de la production des résines synthétiques et des matières plastiques doit doubler et celui des engrais minéraux augmenter de 1,6 fois.

Pendant la même période le volume de traitement du pétrole doit augmenter de 27 %, la production des essences super de 1,8 fois, celle de l'huile diesel à faible teneur en soufre de 1,3 fois et du charbon à électrodes de 1,7 fois.

Pour donner une idée des taux d'accroissement de la production chimique en U.R.S.S., nous citerons quelques chiffres: le volume de la production des engrais chimiques était de 3 millions de tonnes en 1940, de 90 millions de tonnes en 1975 et doit atteindre 143 millions de tonnes à la fin de 1980; pour les fibres synthétiques: 11 000 tonnes en 1940, 1 million de tonnes en 1976; pour les matières plastiques et les résines synthétiques: 11 000 tonnes en 1940, 3 millions de tonnes en 1975 et 6 millions de tonnes vers la fin de 1980.

Depuis que le traitement chimique des substances naturelles s'est substitué au traitement mécanique, l'efficacité et le rendement économique se sont grandement accrus et ce, particulièrement grâce à la grande rentabilité de l'industrie chimique qui utilise comme matières premières les gaz naturels et industriels, les produits du traitement du pétrole, des schistes, du charbon, de la tourbe, du bois, ainsi que l'eau, l'air et les minéraux.

Nombreux sont les procédés de fabrication qui fonctionnent de manière continue, ce qui permet d'y introduire l'automation, les échangeurs de chaleur et d'assurer une utilisation plus rationnelle des matières premières. Les technologies se perfectionnent, la puissance unitaire des équipements s'accroît rapidement, les processus chimiques s'y effectuent à des vitesses dont on n'avait pas idée auparavant et les appareils sont construits en matériaux présentant une grande résistance à la corrosion, à la température et à l'usure mécanique. La protection des matériaux de construction contre la corrosion accroît leur durée de vie.

La mise en œuvre de la chimie permet de remplacer des matériaux coûteux par d'autres, moins chers, qui assument les mêmes fonctions. C'est ainsi que dans de nombreux cas on remplace le bronze par le capron, le zinc par le polyéthylène, le laiton par le polyformaldéhyde, le cuivre par des plastiques de polyvinylchlorure. Les plastiques stratifiés, les pellicules, les colles synthétiques, les échangeurs ioniques, les vernis sont devenus des produits courants dans la vie domestique, en technique et dans l'ensemble de l'économie nationale.

Des matériaux comme le Téflon, par exemple, ont une stabilité chimique plus grande que l'or, le platine et les autres métaux précieux. Nombreux sont les composés renfermant du fluor; ils trouvent des applications variées dans différentes branches de l'industrie et dans l'agriculture (substances liquides pour les réfrigérateurs, matières plastiques, lubrifiants haute température, etc.). Or, il y a cent ans à peine, les recherches de A. P. Borodine en Russie, de Ch. A. Wurtz en France et d'autres chercheurs encore concluaient à

une faible utilisation pratique du fluor, du fait de ses effets corrosifs et de sa préparation difficile. Depuis, les travaux de H. Moissan (France) et d'autres savants ont permis d'élaborer une technologie de fabrication du fluor libre et de mettre au point un appareillage adéquat, permettant ainsi ses applications industrielles sans cesse croissantes.

La pénurie d'argent métallique, sensible depuis quelques années, a suscité des recherches sur les produits photographiques n'utilisant pas de composés d'argent; de nouvelles substances sensibles à la lumière et permettant d'obtenir des images avec un bon pouvoir de résolution ont été élaborées.

La Chimie a permis aussi de remplacer de nombreux produits alimentaires utilisés à des fins techniques par des produits artificiels et synthétiques.

Ces différents exemples témoignent de l'important rôle de la chimie dans la vie quotidienne et dans l'industrie. On peut s'attendre à ce que des potentialités se manifestent encore plus largement dans les années à venir.

L'accroissement de la production métallurgique et chimique que l'on observe dans le monde entier est donc tout à fait normal. Cet essor est reflété ci-dessous par les chiffres indiqués dans le tableau 44.

*Tableau 44*

**Accroissement de la production mondiale de quelques métaux et polymères (en millions de tonnes)**

| Matériau | Années | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1960 | 1970 | 1980 (estimation) | 1990 (prévision) |
| Acier | 348 | 596 | 900 | ... |
| Aluminium | 3,69 | ... | 32 | 90 |
| Cuivre | 3,65 | ... | 8 | 13,5 |
| Matières plastiques | 6,90 | 28 | 95 | 270 |
| Fibres naturelles | 12,20 | 14,4 | 17,9 | 22,10 |
| Fibres chimiques | 3,32 | 7,4 | 13,2 | 22,10 |
| Caoutchouc naturel | 2,01 | 2,49 | 2,7 | ... |
| Caoutchouc synthétique | ... | 5,20 | 11,5 | 23 |

Le tableau 45 indique les prévisions du développement de la production des matériaux traditionnels et des polymères par habitant de la Terre.

On voit que vers 1983 la production du fer sera égale à celle des matériaux polymères, et qu'en l'an 2000 les matières plastiques représenteront 79 % de la masse totale des matériaux utilisés (contre 22 % vers 1970).

*Tableau 45*

**Prévisions de la consommation de matériaux par habitant (en $dm^3$)**

| Matériau | Années | | |
|---|---|---|---|
| | 1966 | 1983 | 2000 |
| Fer | 17,5 | 25 | 41 |
| Matériaux polymères | 6,7 | 25 | 223 |

Le volume global et la nomenclature des produits chimiques augmentèrent à un taux extraordinaire: 90 % des marchandises consommées actuellement ont été élaborées au XX$^e$ siècle. Cette intensification de l'industrie chimique a provoqué l'apparition de problèmes concernant l'humanité toute entière. Deux problèmes surtout attirent l'attention des savants, des hommes d'Etat et des industriels: premièrement les ressources limitées en matières premières naturelles et deuxièmement la protection de l'environnement contre les conséquences néfastes de l'activité des hommes, y compris celles de l'emploi généralisé des procédés chimiques dans toutes les sphères de la vie courante et dans les branches industrielles.

Le premier de ces problèmes provient de l'extension des activités de l'homme sur presque toute la superficie du globe terrestre. Nombre de ressources naturelles furent exploitées si intensément qu'elles sont près d'être épuisées. Jusqu'en 1970, on a extrait 33 milliards de tonnes de pétrole et 175 milliards de tonnes de charbon. Rien qu'au cours de ces 20 dernières années, on a extrait à partir des minerais la moitié de la quantité de fer (10 milliards de tonnes) qui fut consommée par l'humanité tout au long de son histoire. Les besoins en eau douce de l'industrie, de l'agriculture et des populations urbaines ne cessent de croître; en l'an 2000, d'après les prévisions des spécialistes, la consommation d'eau par habitant atteindra 400 à 600 litres par jour. Déjà aujourd'hui on extrait chaque année de la terre 20 tonnes de matières minérales par habitant. On utilise, sur une grande échelle, près de 2/3 des éléments existant dans la nature, 40 % du taux d'accroissement annuel des forêts, 10 à 15 % du débit des cours d'eau et presque 70 % de la pêcherie disponible pour l'alimentation. Les réserves de bismuth, de vanadium, de cobalt, de cadmium et d'argent ne sont pas loin d'être épuisées.

Selon des économistes américains, au cours des trois dernières décennies du XX$^e$ siècle, on consommera plus de matières premières que durant toute l'histoire de notre civilisation. La demande s'accroîtra de 4,8 fois pour le cuivre, de 4,2 fois pour la bauxite et le zinc, de 4,3 fois pour le nickel, de 5,3 fois pour le plomb, de 4,7 fois

pour le minerai de fer, de 5,2 fois pour le pétrole, de 4,5 fois pour le gaz naturel et de 5 fois pour le charbon.

Les progrès de la science et des technologies chimiques permettent de résoudre le problème de l'épuisement des ressources naturelles. Une technologie perfectionnée permet de mieux extraire les éléments contenus dans les minerais. Un traitement complexe des minerais, la mise en œuvre d'une technologie sans déchets (par exemple utilisation de gaz rejetés par la métallurgie des métaux non ferreux pour la fabrication de l'acide sulfurique), la mise en exploitation de minerais « pauvres » et de nouvelles sources de matières premières (on escompte pouvoir utiliser les réserves de minéraux utiles existant au fond des océans (les nodules) et dans les couches profondes de l'écorce terrestre, ou assurer l'extraction des éléments utiles de l'eau des mers, etc), le remplacement des matériaux en voie d'épuisement par d'autres, moins chers, disponibles et reproductibles par voie naturelle (remplacement des métaux par des matériaux organiques, remplacement, futur, des carburants liquides par l'hydrogène pour la propulsion des moyens de transport, remplacement des produits de nutrition naturels par des produits artificiels, etc.) sont autant d'exemples de la mise en œuvre des progrès de la chimie, qui est devenue à l'égal des autres sciences une force productive de la société.

L'autre problème, celui de la protection de l'environnement, est d'une grande actualité sur notre planète, car dans les pays développés l'extension des procédés chimiques à toutes les branches des économies nationales s'est accompagnée d'une forte pollution de l'atmosphère et de l'eau par des substances nuisibles à la faune et la flore. L'altération de l'environnement résulte également de l'extension des moyens de transport et des techniques domestiques. L'augmentation de la concentration des composants gazeux de l'air, du $CO_2$ notamment, a des répercussions sur le climat. Nous avons déjà abordé certains aspects de la pollution des eaux et de l'atmosphère dans les paragraphes 69 et 123.

Pour donner une idée des calamités qu'entraîne dans l'environnement le progrès technique et scientifique, nous citerons quelques chiffres. Aux U.S.A., une seule branche industrielle, l'énergétique, a rejeté dans le milieu ambiant, rien qu'en 1975, 40 tonnes de mercure et 15 000 t d'autres éléments toxiques. De par le monde, les usines métallurgiques et les cokeries rejettent dans l'atmosphère près de 150 millions de tonnes de bioxyde de soufre par an.

Sont particulièrement affectées par la pollution les agglomérations urbaines et les régions côtières. Actuellement le chargement des navires pétroliers s'accompagne d'un déversement dans l'océan de 1,5 million de tonnes de pétrole et près de 1,8 million de tonnes de pétrole est épandu sur le sol. De nombreux fleuves et lacs d'Europe et d'Amérique du Nord ont été transformés en d'énormes décharges

de rebuts industriels et ne peuvent donc servir à l'approvisionnement en eau ou comme lieux de villégiature. Les villes souffrent de rejets nuisibles du transport et des entreprises industrielles. En décembre 1952, par exemple, la région de Londres fut plongée, du fait de conditions atmosphériques défavorables, dans un smog tellement dense qu'il y eut de nombreuses victimes.

Dans diverses régions du monde l'équilibre écologique est perturbé. car la Nature n'arrive plus à évacuer les énormes quantités de produits toxiques ou simplement nuisibles qui sont déversés dans l'eau, dans l'atmosphère ou sur le sol.

La Chimie peut assumer un rôle primordial pour résoudre les problèmes de la protection de l'environnement. L'industrie chimique possède déjà une certaine expérience dans l'élaboration de cycles technologiques fermés, permettant de réaliser des fabrications pratiquement sans déchets. Ce type spécial de cycles technologiques-sans déchets se développe suivant plusieurs voies: 1) élaboration de systèmes technologiques sans déversement de déchets nocifs soumis à épuration; 2) création de systèmes de traitement des déchets permettant leur réutilisation; 3) élaboration de procédés technologiques essentiellement nouveaux de fabrication de produits traditionnels; 4) création de complexes industriels disposés dans une région donnée afin d'assurer une circulation en cycle fermé des matières premières et des déchets.

La mise en pratique de technologies sans déchets contribuera grandement à la solution des deux problèmes majeurs, celui de l'économie des matières premières et celui de la protection de l'environnement.

Les gouvernements des divers pays et des organisations internationales mettent au point une série de mesures destinées à contrecarrer les conséquences néfastes de la mise en œuvre généralisée des procédés chimiques à l'aide de la mise en œuvre de technologies à cycles fermés et d'une réglementation des conditions d'exploitation d'équipements et de vaisseaux dans l'atmosphère, le cosmos et les océans.

En 1970, on a promulgé en U.R.S.S., une loi sur la protection de l'environnement et des lois cadres sur l'utilisation des bassins d'eau.

En 1972, le Soviet Suprême a adopté une décision portant sur les mesures propres à renforcer la protection de l'environnement et l'utilisation rationnelle des ressources naturelles. On y trouve l'idée suivante: « Le Soviet Suprême de l'U.R.S.S. tient à noter expressément que les acquis de la révolution scientifique et technique et l'existence d'une base industrielle puissante sont des conditions suffisantes pour qu'en régime socialiste puisse être résolu un problème d'importance historique-neutraliser les conséquences, funestes pour l'homme et la Nature, des activités économiques de la société. »

Puis d'autres décisions consacrées au renforcement des mesures tendant à une amélioration de la protection de l'environnement et à la conservation des ressources naturelles ont suivi. Au cours du IX$^{e}$ quinquennat on a investi à ces fins 2,3 fois plus de fonds que lors du VIII$^{e}$ quinquennat. Aujourd'hui ces investissements sont encore plus importants.

En 1975, on a mis en application les « Règles de protection des eaux de surface contre la pollution par les eaux usées ».

Depuis 1974, les plans de développement économique et social de l'U.R.S.S., de ses diverses régions et des branches industrielles renferment tous une section spéciale intitulée « Protection de l'environnement et exploitation rationnelle des ressources naturelles », contrôlée par la Commission de l'environnement du Soviet Suprême.

Des mesures analogues sont prises dans d'autres pays.

La collaboration internationale des savants est un bon moyen pour résoudre ces problèmes. Trente ans de collaboration fructueuse entre les chimistes des pays membres du Comecon montre l'ampleur des résultats obtenus aux plans social, économique et scientifique grâce à la coopération internationale et la répartition des tâches.

Ces différentes données montrent que la pénurie de matières premières et les conséquences néfastes du progrès scientifique et technique ne sont pas inévitables et que l'interaction des sciences ainsi que les changements sociaux permettront à l'avenir de résoudre les problèmes complexes auxquels devra faire face l'Humanité.

**250. Rôle de la Chimie dans la représentation scientifique du monde.** En philosophie on entend par représentation scientifique du monde tout système susceptible de refléter les principales corrélations entre les phénomènes du monde matériel. La représentation scientifique moderne du monde se constitua à la fin du XVIII$^{e}$ siècle. Un rôle important doit être attribué aux grandes découvertes scientifiques qui furent généralisées par les encyclopédistes français (J.-J. Rousseau, P. Holbach, D. Diderot, etc.), par les philosophes allemands de la première moitié du XIX$^{e}$ siècle (F. Hegel, L. Feuerbach) et par les fondateurs du marxisme (K. Marx, F. Engels, V. I. Lénine).

L'élaboration de la représentation scientifique du monde telle que nous la connaissons aujourd'hui est passée par plusieurs étapes dont chacune était liée à de progrès réalisés dans une des sciences dite alors science de pointe.

Durant la longue période où l'Humanité utilisait pour ses besoins des produits naturels qui, soumis à des traitements par excellence mécaniques, fournissaient les marchandises, les objets et les produits nécessaires, la Chimie fut un art ou un métier et ne pouvait donc jouer aucun rôle dans la formation d'une représentation scientifique du monde.

Cet état de choses commença à se modifier lorsque la Chimie commença à se constituer en science. On peut estimer que la contribution philosophique la plus notable de la Chimie des XVII$^{e}$-XVIII$^{e}$ siècles fut d'apporter la preuve du caractère matériel du monde et de montrer le caractère discontinu et discret de la structure des substances. Cette dernière question fut résolue conjointement par la Physique et la Chimie. Le rôle de la Chimie s'est surtout accrû depuis la création de la théorie atomique et moléculaire.

Cette théorie eut pour origine les recherches sur les liquides et les gaz. Le développement de l'hydrostatique et de l'hydrodynamique qui sont du ressort de la physique et les études sur les processus de réduction des métaux et sur la combustion des carburants ont conduit à l'idée concrète que les substances étaient constituées par des atomes et des molécules. Les prospections des matières premières ont conduit au développement de la géologie et de la minéralogie ainsi que de la première science des corps cristallins — la cristallographie géométrique.

Il y a plus de trois cents ans, R. Boyle avait défini la Chimie comme la science des éléments chimiques. La première grande science chimique qui se constitua à cette époque fut la Chimie analytique créée par R. Boyle. Le fondement de cette science était justement la définition que donna R. Boyle de la Chimie (on connaissait alors 17 éléments qui vinrent remplacer les quatre éléments fondamentaux d'Aristote) à partir de l'idée que les éléments chimiques sont individualisés et de la loi de conservation des éléments dans les réactions chimiques.

Les méthodes d'analyse chimique qui furent élaborées par R. Boyle et ses contemporains (réactions de précipitation, réactions donnant lieu à des colorations diverses, etc.) ont déterminé les progrès dans la systématique des composés chimiques. Des succès importants furent enregistrés par la science française: Rouelle (le maître de Lavoisier et de Berthollet) élabora une classification des sels, Lavoisier avança une systématique des éléments fondée sur les propriétés des corps simples et de leurs principaux composés oxygénés. Berthollet formula la conception des composés définis et indéfinis. Dans le même temps, Geoffroy dressa les premiers tableaux des affinités chimiques; la thermochimie commença à se développer (Lavoisier, Laplace).

Cette voie empirique du développement de la chimie de la fin du XVIII$^{e}$ siècle détermina la ruine de la théorie du phlogistique. Néanmoins la chimie ne devint pas pour autant une science exacte, quantitative, car elle n'arrivait pas à établir des liens de causalité entre les phénomènes qu'elle étudiait.

Dans la liste des éléments dressée par Lavoisier devait subsister (temporairement à son avis) les « terres » (que l'on n'arrivait pas à décomposer en corps simples), la lumière et la chaleur (une subdivision en objets d'études physiques et chimiques n'existait pas enco-

re). L'attribution à l'oxygène de la fonction acide s'avéra fausse et la théorie des acides de Lavoisier céda la place au XIX$^{e}$ siècle à la théorie de Davy qui attribua ce rôle à l'hydrogène.

Ce n'est qu'à partir de la création par Dalton de la théorie atomique, qui découlait naturellement du développement de la chimie de Boyle à Lavoisier, que s'ouvrit une nouvelle ère pour la chimie, qui commença alors à jouer son rôle dans la formation d'une représentation scientifique du monde.

La théorie atomique et moléculaire contribua au développement de la chimie, d'une part en l'incitant à développer des conceptions quantitatives, et d'autre part elle provoqua la découverte des principales lois de la Chimie, déterminant la composition, la constitution et les propriétés des composés chimiques. L'interrelation des phénomènes et la prise en compte des relations de causalité, le passage de changements quantitatifs à des changements qualitatifs, l'unité et la lutte des contraires, le développement en spirale (négation de la négation), ces différents principes de la dialectique se trouvaient confirmés par toutes les découvertes de la chimie de la première moitié du XIX$^{e}$ siècle. La théorie de la structure chimique de Boutlérov, la synthèse organique, la loi périodique de Mendéléev, la découverte de nouveaux éléments, le développement de la stéréochimie et de la théorie des solutions, la découverte des principes de la thermodynamique et l'élaboration de la théorie des processus chimiques transformèrent la chimie en une science de pointe et exercèrent leur influence tant sur les progrès de la technologie et de l'industrie chimique que sur le développement des sciences connexes.

La chimie joua un rôle exceptionnel dans la formation d'une représentation scientifique du monde, et ce grâce à des découvertes importantes pour la connaissance du monde:

1. On a pu mettre en évidence la corrélation entre les phénomènes macro- et microscopiques à l'aide de la méthode analogique et de l'élaboration de modèles conduisant à une caractérisation quantitative des phénomènes étudiés.

2. L'étude approfondie des lois de la thermodynamique chimique et de la cinétique a mis en relief la nature statistique des phénomènes et a permis de comprendre comment se meut la matière.

3. La comparaison des caractères généraux et individuels observée en étudiant une multitude de composés chimiques et de phénomènes, et la mise en évidence de la progression du simple au complexe a permis d'aborder le problème de la nature vivante.

4. On a montré la mobilité des parties constitutives de la molécule (influence mutuelle des atomes) sans que l'édifice tout entier de la molécule en pâtisse. Cette superposition des caractères dynamiques et statiques, l'interaction avec le milieu ambiant sans perte de l'individualité ont joué un rôle primordial dans l'étude de l'organisation des systèmes vivants.

L'apport de la chimie à la formation d'une représentation scientifique du monde se manifesta aussi avec la fin d'une représentation mécaniste du monde. Malgré le développement des conceptions d'additivité des propriétés des atomes, dès la première moitié du XIX$^{e}$ siècle, la Chimie fut en mesure de démontrer (par l'étude des volumes atomiques) que les nouvelles molécules qui apparaissent dans les réactions chimiques ne peuvent être considérées comme résultant d'une simple juxtaposition des constituants.

A la fin du XIX$^{e}$ siècle et surtout au XX$^{e}$ siècle, la chimie, conjointement avec la physique et la biologie, s'attaqua aux problèmes de l'hérédité et des changements pathologiques des organismes vivants. Déjà Hegel exprimait la tendance majeure du développement des objets de la Nature par la formule mécanisme — chimisme — organisme.

Dans une lettre à K. Marx du 30 mai 1873, F. Engels exposait ainsi sa conception de la transition de la chimie à la biologie: « ...la chimie peut apprendre à connaître la nature chimique des corps les plus importants en étudiant les substances qui apparaissent du fait d'activités vitales et le principal objectif de la chimie est la production artificielle de telles substances. La chimie est une étape de transition vers la science des organismes vivants, mais la transition dialectique ne pourra être réalisée que lorsque la chimie aura déjà effectué ou sera sur le point d'effectuer cette transition. »

Nombreuses sont les découvertes de ces dernières décennies qui sont à la jonction de sciences différentes, y compris à la frontière séparant la chimie de la biologie. Ces découvertes ont révélé la nature de l'hérédité, celle de la photosynthèse, etc., perçant ainsi les mystères de la vie.

Ainsi se trouvent réalisées les prévisions de V. I. Lénine: « Toute connaissance est le reflet de la nature dans le cerveau de l'homme. Ce n'est pas un reflet simple, direct et complet, mais un processus comportant une suite d'abstractions conduisant à la formation de concepts, de lois, etc., qui tous ensemble englobent d'une façon conventionnelle et approchée la loi universelle de la nature toujours mouvante et en perpétuel développement. On y trouve effectivement trois composantes: 1) la nature, 2) la connaissance humaine = le cerveau de l'homme considéré comme le produit supérieur de la Nature, et 3) la forme sous laquelle la Nature se réfléchit dans le Connaissance; cette forme représente justement les concepts, lois, catégories, etc. L'Homme ne peut embrasser — réfléchir = refléter la nature toute entière ... il ne peut que s'en approcher à l'aide d'abstraction, de concepts, de lois, d'une vision scientifique du monde, etc. »

Le rôle de la chimie dans ce processus est loin d'être épuisé et ses nouvelles découvertes tant dans le domaine du vivant que dans la nature minérale sont à venir.

# BIBLIOGRAPHIE


*Агафошин Н. П.* Периодический закон и периодическая система элементов Д. И. Менделеева. М., « Просвещение », 1973, 208 с.

*Ария С. М., Семенов И. Н.* Краткое пособие по химии переходных элементов. Л., Изд. ЛГУ, 1972, 142 с.

*Астахов К. В.* Современное состояние периодической системы Д. И. Менделеева. М., « Знание », 1969, 79 с.

*Ахметов Н. С.* Неорганическая химия. Изд. 2-е. М., « Высшая школа », 1975, 670 с.

*Балезин С. А., Бесков С. Д.* Выдающиеся русские ученые-химики. Изд. 2-е. М., « Просвещение », 1972, 222 с.

*Barnard A.* Theoretical Basis of Inorganic Chemistry, New York, 1965.

*Bosolo F., Johnson R.* Coordination Chemistry. The Chemistry of Metal Complexes, New York, 1964.

*Gray H.* Electrons and Chemical Bonding, New York, 1965.

*Гринберг А. А.* Введение в химию комплексных соединений. Изд. 3-е. М.—Л., « Химия », 1966, 631 с.

*Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. Изд. 3-е. М., « Химия », 1976, 507 с.

*Зайцев О. С.* Химическая термодинамика к курсу общей химии. Изд. МГУ, 1973, 295 с.

*Karapétiantz M., Drakine S.* Constitution de la matière. Editions Mir, Moscou, 1980.

*Karapétiantz M.* Initiation à la théorie des phénomènes chimiques. Editions Mir, Moscou, 1978.

*Campbell J.* Why do Chemical Reactions Occur ? New York, 1965.

*Campbell J.* Chemical Systems, t. 1-3, San Francisco, 1970.

*Cotton F., Wilkinson G.* Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text, t. 1-3, New York.

*Красовицкая Т. И.* Электронные структуры атомов и химическая связь. М., « Просвещение », 1972, 223 с.

Краткая химическая энциклопедия. Т. I-V. М., « Советская энциклопедия », 1961-1967.

*Кудрявцев А.А.* Составление химических уравнений. Изд. 4-е. М., « Высшая школа »,1968, 369 с.

*Михайленко Я. И.* Курс общей и неорганической химии. М., « Высшая школа », 1966, 664 с.

*Некрасов Б. В.* Основы общей химии. Т. 1 и 2. Изд. 3-е. М., « Химия », 1973.

*Nenitescu C.* Chimie General, Bucuresti, 1963.

*Pimentel G., Spratley R.* Chemical Bonding Clarified through Quantum Mechanics, San Francisco, 1970.

*Pauling L.* General Chemistry. 3 rd ed., San Francisco, 1970.

*Remy H.* Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. 1-2. Leipzig, 1960.

*Семишин В. И.* Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева М., « Химия », 1972, 187 с.

*Sienko M., Plane R., Hester R.* Inorganic Chemistry. Principles and Elements, New York, 1965.

*Spice J.* Chemical Binding and Structure, Oxford, 1964.

*Трифонов Д. Н.* Структура и границы периодической системы. М., Атомиздат, 1969, 271 с.

*Щукарев С. А.* Неорганическая химия. Т. 1 и 2. М., « Высшая школа » 1970-1974.

## Les unités SI de base

| Grandeur | Unité SI | |
|---|---|---|
| | nom | symbole |
| *Unités principales* | | |
| Longueur | mètre | m |
| Masse | kilogramme | kg |
| Temps | seconde | s |
| Intensité de courant électrique | ampère | A |
| Température | kelvin | K |
| Quantité de matière | mole | mol |
| *Unités SI dérivées* | | |
| Force | newton | N |
| Pression | pascal | Pa |
| Energie, travail, quantité de chaleur | joule | J |
| Puissance | watt | W |
| Quantité d'électricité | coulomb | C |
| Tension électrique, potentiel électrique | volt | V |
| Résistance électrique | ohm | Ω |
| Conductance | siemens | S |

## Relations entre quelques unités hors système et les unités SI

| Grandeur | Nom de l'unité | Equivalence en unités SI |
|---|---|---|
| Longueur | micron ou micromètre (μm) | $1 \cdot 10^{-6}$ m |
| | angstrœm (Å) | $1 \cdot 10^{-10}$ m |
| Pression | atmosphère (atm) | $1{,}01325 \cdot 10^{5}$ Pa |
| | millimètre de mercure (mm Hg) ou torr | 133,322 Pa |
| | bar | $1 \cdot 10^{5}$ Pa |
| Energie, travail, quantité de chaleur | électron-volt (eV) | $1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ J |
| | calorie (cal) | 4,1868 J |
| | kilocalorie (kcal) | 4186,8 J |

*Valeurs des constantes fondamentales*

| | |
|---|---|
| Vitesse de la lumière dans le vide | $c = 2{,}9979246 \cdot 10^{8}$ m/s |
| Charge d'électron | $e = 1{,}602189 \cdot 10^{-19}$ C |
| Constante de Planck | $h = 6{,}62618 \cdot 10^{-34}$ J·s |
| Nombre d'Avogadro | $N = 6{,}022045 \cdot 10^{23}$ mol$^{-1}$ |
| Nombre de Faraday | $F = 9{,}64846 \cdot 10^{4}$ C/mol |
| Constante des gaz | $R = 8{,}3144$ J/(mol·K) |

# INDEX DES NOMS


Andrianov K. A. 177
Anossov P. P. 339, 346

Bagration P. R. 242
Baïkov A. A. 346
Bardine I. P. 346
Bazarov A. I. 100
Berthelot M. 109
Berzelius J. 109
Boussingault J.-B. 75
Boutlérov A. M. 109 à 111, 268

Davy H. 223
Dewar J. 31, 32, 241

Favorsky A. E. 132
Fehling H. 144

Gibbs W. 102, 204
Glauber J. R. 46
Grinberg A. A. 268

Hund F. 258

Janssen J. 335

Kazansky B. A. 134
Kékulé A. 133, 137
Kirchhoff K. S. 153
Klaus K. K. 363
Kolbe H. 109
Kossel W. 255
Kournakov N. S. 215
Koutcherov M. G. 145

Lavoisier A. L. 32
Lébédev S. V. 163
Le Chatelier H. 339
Liebig J. von 75
Lockyer N. 335
Lomonossov M. V. 71
Lovie T. E. 95

Magnus A. 255
Markovnikov V. V. 111, 132
Martin P. 348
Mendéléev D. I. 108, 178, 332
Morozov N. A. 334

Nékrassov B. V. 268

Osmond F. 339

Pauli W. 191
Pavlov M. A. 346
Perey M. 225
Philips 159
Pissarjevsky L. V. 50
Platé A. F. 134
Prianichnikov D. N. 75
Priestley J. 32

Ramsay W. 334, 335
Raoult F. M. 205
Rayleigh J. 334

Scheele C. W. 13, 32, 324
Schweizer A. 155

Tcherniaev I. I. 267
Tchernov D. K. 339
Tchougaev L. A. 250, 364

Van der Waals J. 92

Werner A. 244, 245, 247, 252 à 254
Winkler C. A. 178
Woehler F. 109, 297

Zélinsky N. D. 134
Ziegler K. 159
Zinine N. N. 156

# INDEX DES MATIÈRES


Accumulateur(s)
  argent-zinc 239
  cadmium-nickel 362, 363
  fer-nickel 362, 363
  au plomb 186, 187
Acétone 145
Acétylcellulose 154
Acétylène 115 à 117, 129 à 132
Acide(s)
  acétique 146
  aminés 125, 156, 157
  amino-acétique 156
  antimonieux 86
  antimonique 87
  arsénieux 83
  arsénique 84
  aurichlorhydrique 243
  aurique 243
  azothydrique 65
  benzoïque 147
  bichromique 321
  biphosphorique 80
  boriques 293, 297
  bromique 26
  carbonique 97
  carboxyliques 124, 145 à 147
  chloreux 23
  chlorhydrique 18
  chlorique 23
  chromique 321
  cyanhydrique 104
  diuranique 310
  fluorhydrique 17
  formique (méthanoïque) 102, 145
  hypobromeux 26
  hypochloreux 21, 22
  hypoiodeux 26
  iodhydrique 15
  iodique 26
  lactique 120, 147
  manganique 330
  méta-aluminique 302
Acide(s)
  métaphosphoriques 80, 81
  molybdique 326
  nitreux 69
  nitrique 70
    fabrication 73, 74
    sels 72
  orthoborique 296
  orthoperiodique 26
  orthophosphorique 79
  orthosilicique 171, 177
  oxalique 147
  perbromique 26
  perchlorique 24
  periodique 26
  permanganique 329
  perrhénique 332
  persulfurique 50
  phénique (carbolique) 142
  du phosphore 79
  phosphoreux 78
  platichlorhydrique 365
  platinique 366
  polyphosphoriques 80
  polythioniques 52
  pyrophosphorique 80
  pyrosulfurique 47
  salicylique 147
  sélénieux 53
  sélénique 53
  siliciques 166, 170
  silicofluorhydrique 169
  stanneux 181
  stanniques 181, 182
  sulfo-arsénieux 85
  sulfo-arsénique 85
  sulfoniques 135
  sulfureux 42
  sulfurique 43
    préparation 48
  tellureux 53
  tellurique 53

Acides
téréphtalique 147
tétrathionique 51
thiosulfurique 50
tungstique 326
uranique 310
xénonique 335
Acidocomplexes 249
Acier(s) 339, 344
alliés 353
amélioration 352
antiacide 221
austénitiques 353
calmage 349
au carbone 352
de construction 353
désoxydation 349
effervescent 349
fabrication 345
inoxydables 221
à outils 353
revenu 350 à 352
spéciaux 353
trempe 350
Actinides 304, 307 à 310
Actinium 304, 305, 307 à 310
Addendes (voir Ligands)
Adsorption 94
Agate 170
Air 28
Alanine 156
Alcanes 125
Alcadiènes 129
Alcènes 129
Alcool(s) 124, 139 à 142
diatomiques 125, 142
éthylique 140
d'hydrolyse 141
méthylique 122, 140
Alcoolates 139
Alcynes 129
Aldéhyde(s) 124, 143
acétique 143 à 145
formique 143, 144, 163
Alliage(s) 203
diagrammes « composition-propriété » 215
diagrammes d'état 204, 341
eutectique 206
typographique 184
Alpax 300
Aluminates 300
Alumine 297, 301
Aluminiage 216, 301
Aluminium 292, 297
alliages 235, 300
carbure 96
Aluminium
chlorure 302
fabrication 298
hydroxyde 301
hydrure 299
oxyde 298, 301
sulfate 280, 302
Aluminothermie 200
Alumosilicates 166, 172
Alunite 297
Aluns 47, 302, 321, 357
Amalgames 228, 230, 288
Américium 308
Améthyste 170
Amiante 172, 276
Amidon 153
Amidures 58
Aminates 248
Amines 124, 155, 156
Amino-alcools 125
Ammoniac 56
oxydation 57, 73
préparation 56, 61
Ammoniacates 248
Ammonium 59
chlorure 59, 61
hydroxyde 59
nitrate 61, 73
nitrite 55, 60
sulfate 61
Ammophos 82
Analyse
par luminescence 286
physico-chimique 215
aux rayons X 246
Anhydride(s)
d'acides organiques 124
borique 174, 296
Anhydrite 47
Anide 165
Aniline 156
Anions 281
Anthracène 133
Anthracite 105, 107
Antigels 142
Antimoine 54, 85 à 87
hydrure 86
oxydes 85 à 87
Antimoniates 87
Antimonite 85
Antimoniures 86
Antimonyle 87
Apatite 75
Appareils de Cowper 347
Aquacomplexes 248, 266
Argent 231, 232, 239
bromure 240, 241

Argent
  chlorure 19, 240
  composés complexes 240, 241
  iodure 240
Argentite 239
Argon 333, 336
Aromatisation des hydrocarbures 134
Arséniates 84
Arsenic 54, 82 à 85
Arsénites 84
Arséniures 83
Arsénopyrite 82
Arsine 83
Astate 5, 7
Atome(s)
  dimensions (rayons) 304, 305
  ponts 250, 273, 295, 299
Austénite 340, 342 à 345, 350
Azides 65
Azote 54
  chloré 58
  cycle dans la nature 74, 75
  fluorure 58
  iodé 58
  oxydes 65
  préparation 55

Bande de valence 192 à 195
Barytine 281
Baryum 269, 281
  sulfate 46, 282
Bauxites 297
Benzène 132 à 138
Berkélium 308
Béryl 271
Béryllium 269
  alliages 235
  halogénures 272, 273
Béton 177
Bicarbonate 100
Bichromates (voir Dichromates)
Biphosphates 80
Bismuth 54, 87, 88
  ocre 87
Bismuthates 88
Bismuthine 87
Bismuthyle 88
Bisulfates 46
Bisulfites 43
Blanc de titane 315
Blende 37, 283
Bleu
  de Berlin 358
  de Turnbull 358
Boranes 295, 296
Borates 297
Borax 293
Bore 292
  carbure 96, 294
  halogénures 295
Borures 294
  d'hydrogène 295, 296
Brasure 180
Braunite 328
Brome 5, 19, 26
Bromures 20
Bronzes 234

Cadmiage 287
Cadmium 282, 283, 287, 288
Calcaire 99, 276
  à ciment 176
Calcium 269, 270, 276
  carbonate 99, 276, 279
  carbure 62, 96, 131, 277
  chlorure 19
  cyanamide 63
  hydrocarbonate 99, 278
  hydroxyde 278
  hydrure 277
  nitrate 73
  nitrure 57
  oxyde 277
  sulfate 46, 47
Californium 308
Calomel 290
Caoutchouc 39, 161
  vulcanisé 39, 162
Capron 165
Carbamide 100
Carbonate(s) 97
  de soude anhydre 100
Carbone 89
  allotropie 91 à 95
  « amorphe » 94
  bioxyde 29, 95, 96
  oxyde 95, 100 à 103
Carborundum 167
Carburants 104
  gazeux 107, 108
Carbures 95, 327
  de bore 96, 294
  de calcium 62, 96, 131, 277
  de fer (voir Cémentite)
  de silicium 96, 167
  de tungstène 327
Carnallite 7, 231, 274
Carnotite 310
Cassitérite 180
Catalyseur
  de Philips 159
  de Ziegler 159
Célestine 281

Cellulose 153, 154
Cémentation 352
  au bore 294
Cémentite 95, 340
Céramique 175, 176
Cérium 305
Cermets 325
Césium 223 à 227
Cétones 124, 143
Chalcopyrite 233
Chalcosine 37, 233
Charbon 94, 95, 105 à 107
  actif 94
  ammal 95
  de bois 94, 107
  fossile 105
Chaux
  calcinée 277
  éteinte 278
  vive 277
Chélates 249
Chlorates 23
Chlore 5
  composés oxygénés 20
  hydrolyse 21
  nitrure 58
Chlorine 161
Chlorure(s) 18
  de chaux 22
  de polyvinyle 160
    surchloré 161
Chromates 321
Chrome 319
Chromite 319
Ciment 176, 177
  alumineux 177
  antiacide 177
  magnésien 276
Cinabre 288
Clathrates 334
Cobalt 336, 337, 359 à 361
Cobaltine 359
Coke 94
  de tourbe 105
Combustion 33
Complexones 249
Composés
  complexes 237, 238, 240, 244
    configuration 244, 252
    isomérie 252
    nomenclature 248
    stabilité 262
  macromoléculaires 158
  nitrés 124, 135
  non saturés 123, 129
  organiques 108
    acycliques 123
Composés
    alicycliques 123
    aromatiques 123, 132
    azotés 124, 155 à 158
    classification 123 à 125
    dérivés halogénés des hydrocarbures 124, 126, 134, 135, 138
    hétérocycliques 123
    oxygénés 124
    structure 111
  organo-élémentaires 110, 124
  organométalliques 125, 129
  organosiliciés 125, 177, 178
  à saturation de la coordinence 247
  saturés 123, 125
Constantan 234, 361
Constante
  d'instabilité 263
  de stabilité 264
Convertisseur 348
Coordinence 245, 247
Copel 235
Corindon 301
Corps gras 149, 150
Corrosion des métaux 215
  inhibiteurs 221
Cracking 130
Craie 98, 276
Cristallites 196
Cristal de roche 170
Cristaux 195 à 198
  défauts de structure 197, 198
  maille élémentaire 195
  structure 195
Cryolithe 6, 298
Cuivre 231
  acétate 237
  acétate-arsénite 237
  alliages 234
  carbonate basique (voir Malachite)
  chlorures 236
  composés complexes 237 à 239
  hydroxyde 236
  nitrate 236
  oxydes 235, 236
  sulfate 47, 236
  sulfures 235
Cuprite 235
Cuprites 238
Cupronickel 234
Curium 308
Cyanogène 104
Cyanures 104
Cyclanes 132
Cycloalcanes 132
Cycloparaffines 132

Dacron 164
Défoliant 63
Degré de polymérisation 159
Déminéralisation de l'eau 281
Dérivés halogénés des hydrocarbures 124, 126, 134, 135, 138
Désagrégation 172
Déshydrogénation des hydrocarbures 129
Dextrine 153
Diagramme(s) d'état
  « composition — propriété » 215
  du système fer — carbone 341
  des systèmes métalliques 204
Diamant 90 à 92
Diborane 295
Dicétones 125
Dichromates 321 à 323
Diélectriques 194
Diholosides 152
Dioléfines 129
Dislocations 198
Dissociation des complexes 262
Diuranates 310
Dolomite 274
Duralumins 300
Dureté de l'eau 279 à 281
Dysprosium 305

Eau
  de baryte 281
  de chaux 98, 278
  de chlore 8
  de cristallisation 248
  déminéralisation 281
  dureté 279 à 281
  régale 72
Ebonite 39
Echangeurs de cations 281
Einsteinium 308
Eléments de transition 311
Energie
  d'éclatement 257
  de Gibbs 66, 340
Engrais
  catalytiques 239
  minéraux 81
Enrichissement des minerais 199
Erbium 305
Esprit
  de bois 140
  de vin 140
Essences 127
Estérification 148
Esters 124, 140, 147, 148
  hydrolyse 148 à 150
Etain 89, 180 à 183
  alliages 180, 234
  allotropie 180
Ethanal 143 à 145
Ethane 114, 116, 126
Ether(s) 124, 142
  composés 124
  diéthylique 142
  de pétrole 127
Ethylène (éthène) 116, 117, 129, 141, 159
Ethylène-glycol 142
Europium 305
Eutectique 206

Feldspaths 172
Fer 336
  alliages 338, 352
  carbonate 337, 356
  carbonyle 103, 202, 359
  carbure (voir Cémentite)
  chlorure 356
  composés cyanés 358
  diagramme d'état du système Fe—C 341 à 345
  hydroxydes 356
  oxydes 355, 356
  préparation 202
  propriétés
    chimiques 355
    physiques 339
  réseau cristallin 195, 339
  sulfates 355 à 357
Ferments 109
Fermium 308
Ferrates 359
Ferrite 340
Ferrites 304, 359
Ferrochrome 319
Ferrotitane 315
Ferrovanadium 317
Fibre(s)
  artificielles 154, 155, 165
    d'acétate 155
  chimiques 165
  naturelles 165
  synthétiques 166
  de verre 175
Fleur de soufre 37
Flottation 200
Fluor 5
  composés oxygénés 20
Fluorapatite 6
Fluorine 6
Fluorobéryllates 274

Fluorure(s) 17
  d'azote 58
  d'oxygène 20
Fluosilicates 169
Flux 199, 346
Fongicides 139
Fonte(s) 339, 344
  blanches 354
  fabrication 345 à 350
  grises 354
  à haute résistance 354
  malléables 354
Formol 144, 163
Francium 223
Fréons 13, 138
Fructose 150
Fusion en zones 201

Gadolinium 305
Galène 37, 184
Gallium 292, 302, 303
Gaz
  à l'air 107
  de cokerie 108
  à l'eau 108
  électronique 193
  fluorhydrique 15
  de gazogène 107
  inertes 29, 32, 333
  des marais 125
  mixte 107
  naturel 105 à 107
  rares 29, 32, 333
Gazeification souterraine du charbon 108
Gel de silice 171
Germanates 179
Germanium 89, 178, 179
Gersdorffite 361
Glace sèche 97
Glaçure 176, 297, 307, 316
Glucides 150
Glucose 141, 150 à 152
Glycérine (glycérol) 142, 149
Graphite 90 à 93
Grisou 125
Groupements
  amides 157
  peptides 157
Gutta-percha 162
Gypse 47, 48, 276

Hafnium 313, 316
Halogènes 5
  préparation 12
Halogènes
  propriétés
    chimiques 9
    physiques 5
Hastelloy 361
Haussmannite 328
Hélium 333
Hématite
  brune 337
  rouge 337
Hémoglobine 103, 244, 250
Hétéropolyacides 251, 326
Holmium 305
Homologues 114
Hormones 109
Huile(s)
  cuite 149
  de lin 149
  siccatives 149
  solaires 127
Hydrates de carbone 150
Hydrazine 65
Hydrocarbonates 97, 98
Hydrocarbures 123, 125
  acétyléniques 129 à 131
  aromatiques 132
  aromatisation 134
  cracking 130
  dérivés halogénés 134, 135, 138
  déshydrogénation 129
  éthyléniques 129 à 132
  non saturés 129
  saturés 125 à 129
    cycliques 132
Hydrogénation 149
Hydrogène
  bromé 15
  chloré 14
  sélénié 53
  sulfuré 39
  telluré 53
Hydrolyse
  du chlore 21
  des esters 148, 149
Hydrométallurgie 199
Hydrophosphates 79
Hydrosulfates 46
Hydroxobéryllates 271
Hydroxocomplexes 249
Hydroxoplombites 185
Hydroxozincates 286
Hydroxyaluminates 300, 301
Hydroxylamine 65
Hydroxystannates 182
Hydroxystannites 181
Hydrure(s)
  d'antimoine

Hydrure(s)
  d'arsenic 83
  de bismuth 88
  de calcium 277
  de germanium 179
  des métaux alcalino-terreux 271
  des métaux alcalins 226
Hypochlor tes 21
Hyposulfite 51

Ilménite 314
Inconel 361
Indium 292, 302, 303
Inhibiteurs de corrosion 221
Insecticides 85, 139
Invar 361
Iode 5, 19, 26
  composés oxygénés 26
  nitrure 58
Iodures 20
Ionites 281
Ions
  bipolaires 156
  complexes 237, 238, 241, 244
Iridium 336, 363, 364, 367
Isomères 119
Isomérie 110, 120
  des complexes 252
Isopolyacides 251
Isoprène 129

Jaspe 170
Jaune de chrome 321

Kaïnite 274
Kaolin 172
Kérosènes 127
Kieselguhr 170
Krypton 333
Kurtchatovium 313

Laitiers 199
Laitons 234
Lanthane 304
Lanthanides 304
Lavsan 147, 164
Lawrentium 308
Liaison
  chimique dans les composés complexes 255
  hydrogène 139
  métallique 193
  $\pi$ 117, 118
  $\sigma$ 117
Ligands 244
  influence de la coordination sur les propriétés 266
  influence réciproque 266 à 268
  mono- et polycoordinateurs 247
Liqueur de Fehling 144
Litharge 185
Lithium 223 à 227
Luminescence 286
Luminophores 287
Lutétium 305

Magnaliums 300
Magnésie 275
Magnésite 99, 274
Magnésium 269, 270, 274 à 276
  carbonate 99, 276
  chlorure 276
  hydroxyde 275
  nitrure 57
  oxyde 275
  siliciure 168
  sulfate 46, 275
Magnétite 337
Maillechorts 234
Malachite 98, 233, 236
Malt 141
Manganèse 328
Manganine 234, 329
Marbre 98, 276
Matières plastiques 158
Mazout 127
Mélange eutectoïde 343
Mendélévium 308
Mercure 282, 283, 288
  chlorures 19, 290
Métal typographique 86
Métallothermie 200
Métallurgie 198
  des poudres 324
Métaphosphates 81
Métaux 189
  alcalino-terreux 270
  alcalins 223
  carbonyles 103, 202, 362
  corrosion 215
  extraction des minerais 198
  de la famille du platine 336, 363
  de la famille des terres rares 304
  ferreux 338
  de haute pureté 201
  plasticité 189, 198
  réfractaires 317
  structure cristalline 195 à 198
  structure électronique 189
Méthanal 144

Méthane 112, 113, 125
Méthode
  des liaisons de valence 260 à 262
  des orbitales moléculaires 190, 262
Micas 172
Minerais 199
  enrichissement 199
Minium 186
  de fer 357
Miroir d'arsenic 83
Mischmetall 307
Molécules déficientes en électrons 273, 295, 299
Molybdates 326
Molybdène 319, 324 à 326
Molybdénite 324
Monazite 304
Monel 361
Monoalcools 141
Monoses 150, 151

Naphtalène 133
Nasturan 310
Néodyme 305
Néon 333, 336
Néphéline 297
Neptunium 308
Niccolite 361
Nichrome 361
Nickel 336, 337, 361 à 363
  alliages 361
  carbonyle 103, 202
Nickéline 361
Nimonic 361
Niobium 317, 318
Nitrates 72
Nitration 72
Nitrites 70
Nitrocellulose 154
Nitroglycérine 142
Nitroglycol 142
Nitrone 161
Nitronium 69
Nitrophos 82
Nitruration 352
Nitrures 57, 58
Nobélium 308
Noir de carbone 95
Nombre
  de coordination 245
  d'octane 128
Nylon 165

Œnanthe 165
Oléfines 129
Oléum 47
Oligo-éléments 82, 238
Or 231, 232, 242, 243
  d'applique 183
Orlon 161
Orthoclase 172
Orthophosphates 79
Oses 150, 151
Osmium 336, 363 à 365
Oxacides 125
Oxygène 27
  fluorure 20
Ozone 34

Palladium 336, 363 à 367
Paraffines 125, 127
Peracides 50
Perbromates 26
Perchlorates 24
Periodates 26
Perlite 343
Perlon 165
Permalloy 361
Permanganates 330, 331
Perrhénates 332
Persulfates 50
Pesticides 139
Pétrole 106, 107, 127, 132
Phénates 140
Phénol(s) 124, 139, 163, 164
Phénoplastes 164
Phosgène 102
Phosphates 79
Phosphine 77
Phosphonium 78
Phosphore 54, 75
  allotropie 76, 77
  oxydes 78, 79
Phosphorite 75, 276
Pierre infernale 240
Piles galvaniques 284, 285 (voir aussi Accumulateurs)
Plastiques verre-résine 175
Platine 336, 363, 365
Platinite 362
Plâtre 47
Plomb 89, 184
Plombates 186
Plombites 185
Plombtétraéthyle 129
Plutonium 308
Polarisation
  électrochimique 212 à 214
  des ions 256
Polonium 27, 28
Polyacrylates 161

Polyacrylonitrile 161
Polyalcools 141
Polyamides 157, 165
Polycondensation 158
Polyesters 164
Polyéthylène 159
Polyhalogénures 251
Polyholosides 152
Polymères 158, 255
Polymérisation 158
Polypeptides 157
Polyphosphates 80
Polypropylène 160
Polystyrène 160
Polysulfures 41
Polytétrafluoroéthylène 161
Polythionates 52
Potasse 100, 172
  caustique 230
Potassium 223 à 227, 230
  bichromate 221, 322
  carbonate 100
  chlorate 23
  chlorure 19
  chromate 221, 323
  cyanure 104
  hydroxyde 230
  nitrate 73
  perchlorate 24, 226
  permanganate 330, 331
  silicate 171, 172
  sulfate 46
Poudre de blanchiment 22
Pouvoir thermique 106
Praséodyme 305
Précipité 82
Pression de dissociation 278
Principe de Le Chatelier 323
Procédé
  Bessemer 348
  Martin 348
Processus réalisé en haut fourneau 345
Prométhium 305
Propane 114, 126
Protactinium 308
Protéines 157, 158
Pyrite 37, 41, 337
  charbonneuse 48
  de cuivre 233
  de flottation 48
Pyrolusite 328
Pyrométallurgie 199
Pyrophosphates 80
Pyrosulfates 47

Quartz 170
  enfumé 170

Radium 269, 270
Radon 333
Rayonne-viscose 155
Réactif de Schweizer 155
Réaction(s)
  de Koutcherov 145
  de polycondensation 158
  de polymérisation 131, 158
  de Zinine 156
Récupérateurs 347
Règle de Hund 258
Réseaux cristallins 195
Résine(s)
  de condensation 163
  phénol-formol 163
  polyamide 165
  de polymérisation 159
Rhénium 327, 332
Rhodium 336, 363, 364
Rubidium 223
Rubis 301
Ruthénium 336, 363 à 365
Rutile 314

Saccharose 152
Salmiac 56
Salpêtres 55, 73
Samarium 305
Saphir 301
Saponification 148
Scandium 304, 305
Scheelite 326
Scories 345
Sel
  de Berthollet 23
  de cuisine (voir Sodium), chlorure
  de Glauber 46
Sélénates 53
Sélénium 27, 28, 52
Séléniures 53
Semiconducteurs 194
Série(s)
  homologues 114, 126, 129, 132
  spectrochimique 258
Siccatifs 149
Sidérite 99, 337
Silanes 167
Silex 170
Silicates 166, 171 à 173
Silice 166, 169
Silicium 89, 166
  bioxyde 166, 169, 170
  carbure 96, 167
Siliciures 168
Silicofluorures 169
Smithsonite 99, 283

Sodium 223
  carbonate 99
  chlorure 7, 19
  cyanure 104
  hydrogénocarbonate 99
  hydroxyde 229, 230
  hyperoxyde 228
  nitrate 55, 73
  oxyde 228
  peroxyde 228
  préparation 227
  silicate 171, 172, 174
  sulfate 46
  thiosulfate 51, 52
Soude 99, 100
  caustique 229, 230
Soufre 27, 28, 37
  bioxyde 42, 48, 49
  halogénures 52
  monoclinique 38
  obtention 37
    orthorhombique 37, 38
  plastique 39
  trioxyde 43
Speiss de cobalt 359
Sphène 314
Sphère de coordinence 245
Stannites 181
Stellites 327, 359
Stibine 86
Strontianite 281
Strontium 269, 270, 281
Stylorène 133, 163
Substances organiques 108
Sucre(s) 150
  de raisin 141
Sulfates 46
Sulfites 43
Sulfure(s) 40, 41
  de carbone 103
Superphosphate 81
Sylvine 7
Sylvinite 231

Talc 276
Tantale 317, 318
Tautométrie 152
Technétium 327
Téflon 13, 161
Tellure 27, 28, 52, 53
Tellurures 53
Terbium 305
Térylène 164
Tétraborane 295
Thallium 292, 302, 303
Théorie
  du champ cristallin 256
  de la coordinence 244
Théorie
  de la structure chimique de Boutlérov 111
Thioacides 51
Thioalcools 124
Thioéthers 124
Thiosels 51
Thiosulfates 51, 52
Thorium 308 à 310
Thulium 305
Titan 313 à 315
Titanomagnétites 314
Tolite 135
Toluène 132, 133
Tourbe 105
Trilon B 249
Trinitrotoluène 135
Trotyl 135
Tungstates 326
Tungstène 319, 326, 327

Uranates 310
Uraninite 310
Uranium 308 à 310
Uranyle 310
Urée 100, 109

Vanadates 318
Vanadium 317, 318
Verre 173
  cristal 174
  organique 161
  de quartz 174
  soluble 171
    à l'état de solution aqueuse 171
Vert
  émeraude 320
  de Paris 237
Viscose 155
Vitallium 359
Vitriol(s) 47, 236, 286, 355
  blanc 286
  bleu 47, 236
  vert 47, 355
Vitro-cérames 175
Vulcanisation 39, 162

Withérite 281
Wolframite 326

Xénon 333
Xylolite 276

Ytterbium 305
Yttrium 304, 305

Zinc 283
  hydroxyde 285
Zincates 286
Zircaloys 316
Zirconium 201, 313, 316

# TABLE DES MATIÈRES


Chapitre XII. LES HALOGÈNES . . . . . .

118. Etat naturel des halogènes. Propriétés physiques des halogènes . . . . . 6
119. Propriétés chimiques des halogènes . . . . . 9
120. Préparation et utilisation des halogènes . . . . . 12
121. Combinaison des halogènes avec l'hydrogène . . . . . 14
122. Composés oxygénés des halogènes . . . . . 20

Chapitre XIII. LE SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU SIXIÈME GROUPE . . . . . 27

L'oxygène . . . . . 28
123. Etat naturel de l'oxygène. L'air . . . . . 28
124. Obtention et propriétés de l'oxygène . . . . . 32
125. L'ozone . . . . . 34
Soufre, sélénium, tellure . . . . . 37
126. Etat naturel du soufre. Obtention du soufre . . . . . 37
127. Propriétés et utilisation du soufre . . . . . 37
128. L'hydrogène sulfuré et les sulfures . . . . . 39
129. Le bioxyde de soufre. L'acide sulfureux . . . . . 42
130. Le trioxyde de soufre. L'acide sulfurique . . . . . 43
131. Préparation et application de l'acide sulfurique . . . . . 48
132. Acide persulfurique . . . . . 50
133. Acide thiosulfurique . . . . . 50
134. Composés halogénés du soufre . . . . . 52
135. Sélénium. Tellure . . . . . 52

Chapitre XIV. LE SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU CINQUIÈME GROUPE . . . . . 54

L'azote . . . . . 55
136. Etat naturel de l'azote. Préparation et propriétés de l'azote 55
137. L'ammoniac et les sels d'ammonium . . . . . 56
138. Fixation de l'azote atmosphérique. Préparation de l'ammoniac 61
139. L'hydrazine. L'hydroxylamine. Acide azothydrique . . . . 65
140. Les oxydes d'azote . . . . . 65
141. L'acide nitreux . . . . . 69

142. L'acide nitrique . . . . . 70
143. Fabrication industrielle de l'acide nitrique . . . . . 73
144. Le cycle de l'azote dans la nature . . . . . 74
Le phosphore . . . . . 75
145. Etat naturel. Préparation et propriétés du phosphore . . . 75
146. Les composés du phosphore avec l'hydrogène et les halogènes 77
147. Les oxydes et les acides du phosphore . . . . . 78
148. Les engrais minéraux . . . . . 81
Arsenic, antimoine et bismuth . . . . . 82
149. L'arsenic . . . . . 82
150. L'antimoine . . . . . 85
151. Le bismuth . . . . . 87

Chapitre XV. LE SOUS-GROUPE PRINCIPAL DU QUATRIÈME GROUPE . . . . . 89

Le carbone . . . . . 90
152. Etat naturel . . . . . 90
153. Allotropie du carbone . . . . . 91
154. Propriétés chimiques du carbone. Les carbures . . . . . 95
155. Le bioxyde de carbone et l'acide carbonique . . . . . 96
156. L'oxyde de carbone (II) . . . . . 100
157. Composés du carbone avec le soufre et l'azote . . . . . 103
158. Les carburants . . . . . 104
159. Les carburants gazeux . . . . . 107
Les composés organiques . . . . . 108
160. Caractéristiques générales des composés organiques . . . . 108
161. Caractères propres des composés organiques . . . . . 110
162. Théorie de la structure chimique des composés organiques 111
163. Classification des composés organiques . . . . . 123
164. Les hydrocarbures saturés . . . . . 125
165. Hydrocarbures non saturés . . . . . 129
166. Les hydrocarbures cycliques saturés . . . . . 132
167. Hydrocarbures aromatiques . . . . . 132
168. Les dérivés halogénés des hydrocarbures . . . . . 138
169. Alcools et phénols . . . . . 139
170. Les éthers . . . . . 142
171. Aldéhydes et cétones . . . . . 143
172. Acides carboxyliques . . . . . 145
173. Les esters des acides carboxyliques. Les corps gras . . . . . 147
174. Les hydrates de carbone ou glucides . . . . . 150
175. Les amines . . . . . 155
176. Les acides aminés et les protéines . . . . . 156
177. Composés macromoléculaires (polymères) naturels et artificiels . . . . . 158
Le silicium . . . . . 166
178. Etat naturel, préparation et propriétés du silicium . . . . 166
179. Composés du silicium avec l'hydrogène et les halogènes . . . 168
180. Le bioxyde de silicium . . . . . 169
181. Acides siliciques et leurs sels . . . . . 170
182. Le verre . . . . . 173
183. La céramique . . . . . 175
184. Le ciment . . . . . 176
185. Les composés organosiliciés . . . . . 177
Germanium, étain, plomb . . . . . 178
186. Le germanium . . . . . 178

187. L'étain . . . . . 180
188. Le plomb . . . . . 184
189. L'accumulateur au plomb . . . . . 186

Chapitre XVI. PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES MÉTAUX ET DES ALLIAGES . . . . . 189

190. Propriétés physiques et chimiques des métaux. Structure électronique des métaux, des isolants et des semi-conducteurs . . . 189
191. Structure cristalline des métaux . . . . . 195
192. Procédés d'extraction des métaux de leurs minerais . . . . 198
193. Préparation de métaux de haute pureté . . . . . 201
194. Les alliages . . . . . 203
195. Diagrammes d'état des systèmes métalliques. . . . . 204
196. La corrosion des métaux . . . . . 215

Chapitre XVII. PREMIER GROUPE DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS . . . . . 222

Les métaux alcalins . . . . . 222
197. Etat naturel, préparation et propriétés des métaux alcalins 224
198. Le sodium . . . . . 227
199. Le potassium . . . . . 230
Sous-groupe du cuivre . . . . . 231
200. Le cuivre . . . . . 233
201. L'argent . . . . . 239
202. L'or . . . . . 242

Chapitre XVIII. LES COMPOSÉS COMPLEXES . . . . . 244

203. Fondements de la théorie de la coordinence . . . . . 244
204. Principaux types de complexes et leur nomenclature . . . 248
205. Configuration spatiale et isomérie des complexes . . . . . 252
206. Liaisons chimiques dans les composés complexes . . . . . 255
207. Stabilité des complexes en solution . . . . . 262
208. Influence de la coordination sur les propriétés de l'atome central et des ligands. Influence réciproque des ligands . . . 266

Chapitre XIX. DEUXIÈME GROUPE DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS . . . . . 269

Sous-groupe principal du deuxième groupe . . . . . 269
209. Le béryllium . . . . . 271
210. Le magnésium . . . . . 274
211. Le calcium . . . . . 276
212. Dureté des eaux naturelles et leur adoucissement . . . . . 279
213. Le strontium et le baryum . . . . . 281
Sous-groupe latéral du deuxième groupe . . . . . 282
214. Le zinc . . . . . 283
215. Le cadmium . . . . . 287
216. Le mercure . . . . . 288

Chapitre XX. TROISIÈME GROUPE DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS . . . . . 292

Sous-groupe principal du troisième groupe . . . . . 292
217. Le bore . . . . . 293
218. L'aluminium . . . . . 297
219. Gallium. Indium. Thallium . . . . . 302
Sous-groupe latéral du troisième groupe. Les lanthanides et les actinides . . . . . 304
220. Sous-groupe du scandium . . . . . 304
221. Les lanthanides . . . . . 305
222. Les actinides . . . . . 307

Chapitre XXI. SOUS-GROUPES LATÉRAUX DES GROUPES IV, V, VI et VII . . . . . 311

223. Caractéristique générale des éléments de transition . . . . 311
Sous-groupe du titane . . . . . 313
224. Le titane . . . . . 314
225. Le zirconium et l'hafnium . . . . . 316
Sous-groupe du vanadium . . . . . 317
226. Le vanadium . . . . . 317
227. Le niobium et le tantale . . . . . 318
Sous-groupe du chrome . . . . . 319
228. Le chrome . . . . . 319
229. Le molybdène . . . . . 324
230. Le tungstène . . . . . 326
Sous-groupe du manganèse . . . . . 327
231. Le manganèse . . . . . 328
232. Le rhénium . . . . . 332

Chapitre XXII. HUITIÈME GROUPE DE LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS . . . . . 333

Les gaz rares . . . . . 333
233. Propriétés générales des gaz rares . . . . . 333
234. L'hélium . . . . . 335
235. Le néon et l'argon . . . . . 336
Sous-groupe latéral du huitième groupe . . . . . 336
La famille du fer . . . . . 337
236. Le fer. Etat naturel . . . . . 337
237. Importance technique du fer et de ses alliages. Développement de la métallurgie en U.R.S.S. . . . . 338
238. Propriétés physiques du fer. Le diagramme d'état fer — carbone . . . . . 339
239. Fabrication de la fonte et de l'acier . . . . . 345
240. Traitement thermique de l'acier . . . . . 350
241. Les alliages ferreux . . . . . 352
242. Propriétés chimiques du fer et ses composés . . . . . 355
243. Le cobalt . . . . . 359
244. Le nickel . . . . . 361
Les métaux de la famille du platine . . . . . 363

245. Caractéristique générale des métaux de la famille du platine 363
246. Le platine . . . . . 365
247. Le palladium et l'iridium . . . . . 366
Conclusion . . . . . 368
248. Importance de la chimie pour l'industrie, l'agriculture et la vie domestique . . . . . 368
249. Emploi généralisé des procédés chimiques dans l'économie nationale et protection de l'environnement . . . . . 370
250. Rôle de la chimie dans la représentation scientifique du monde 376

Bibliographie . . . . . 380

Les unités SI . . . . . 381

Index des noms . . . . . 382
Index des matières . . . . . 383